Ministerul Educaţiei al Republicii Moldova

CHIMIE organică

Galina Dragalina

11

manual pentru clasa a XI-a

Ministerul Educaţiei al Republicii Moldova

CHIMIE organică

Galina Dragalina

Manual pentru clasa a XI-a (profil real) şi pentru clasele a XI-a – a XII-a (profil umanistic)

Ştiinţa, 2003

CZU 547 (075. 3)
D 73

Manualul este elaborat conform *Concepţiei generale a dezvoltării învăţămîntului în Republica Moldova*, în baza *Curriculum-ului naţional pentru învăţămîntul liceal.*
Aprobat prin ordinul Ministrului Învăţămîntului al Republicii Moldova (nr. 422 din 17.08.2001).

Recenzent: *Boris Pasecinic*, doctor în pedagogie, conferenţiar, Institutul de Ştiinţe ale Educaţiei.

Comisia de evaluare: *Mihai Popov*, doctor în chimie, conferenţiar, Universitatea de Stat din Moldova; *Rita Godoroja*, profesor, grad didactic superior, Liceul de Limbi Moderne şi Informatică, Chişinău.

Redactor responsabil de ediţie: *Dumitru Boicu*
Lector: *Eugenia Boicu*
Corectori: *Mariana Belenciuc, Elena Pistrui*
Redactor tehnic: *Nina Duduciuc*
Ilustraţii, procesare imagini şi copertă: *Vlad Goncear*
Machetare computerizată: *Igor Bodean*

Întreprinderea Editorial-Poligrafică *Ştiinţa*, str. Academiei, nr. 3; MD-2028, Chişinău, Republica Moldova; tel.: (3732) 73-96-16; fax: (3732) 73-96-27; e-mail: prini@stiinta.asm.md

Difuzare: Societatea de Distribuţie a Cărţii *PRO-NOI*
Republica Moldova: str. Alba-Iulia, nr. 23/1; MD-2051, Chişinău;
tel.: 51-68-17, 51-57-49; e-mail: libr@moldtelecom.md, www.pronoi.md
România: str. Ing. Pandele Ţăruşanu, nr. 13; Sector 1, Bucureşti;
tel.: (021) 222-69-38; tel./fax: (021) 222-69-35

Descrierea CIP a Camerei Naţionale a Cărţii

Dragalina, Galina

Chimie organică: Man. pentru cl. a 11-a / Galina Dragalina: Min. Educaţiei al Rep. Moldova. – Ch.: Ştiinţa, 2003 (Combinatul Poligr.). – 192 p.

ISBN 9975–67–350–3

547 (075.3)

ISBN 9975–67–350–3

Dragi elevi,

Cu acest manual începeţi studierea unui nou compartiment al chimiei, care este unul dintre cele mai importante domenii ale ştiinţelor naturii – *Chimia organică*.

Ce reprezintă ea? *Chimia organică* este o disciplină complexă, ordonată, interesantă şi utilă sub aspect practic, avînd ca obiect de studiu compuşii organici, compoziţia şi structura lor.

În clasele anterioare aţi însuşit anumite legităţi, principii, noţiuni din domeniul chimiei generale şi anorganice, care vă vor fi o bună călăuză în studierea chimiei organice. Învăţînd substanţele anorganice, constituite dintr-un număr mare de elemente, v-aţi condus de *Legea periodicităţii* şi de *Sistemul periodic al elementelor*. În continuare veţi fi însoţiţi de *Teoria structurii chimice a compuşilor organici*, ea ajutîndu-vă să pătrundeţi în tainele chimiei organice, să cunoaşteţi compoziţia substanţelor, proprietăţile lor fizice şi chimice.

Chimia organică include un număr extrem de mare de substanţe, dar le ordonează în aşa mod, încît reuşim să le „cuprindem cu mintea" pe toate. Temelia acestei gigantice construcţii de compuşi o alcătuiesc hidrocarburile, pe care se înalţă clasele de compuşi organici.

Manualul este realizat după o concepţie modernă şi respectă prevederile *Curriculum*-ului *de chimie pentru învăţămîntul liceal*, oferind soluţii optime pentru abordarea problematicii acestuia, prezentînd şi explicînd un număr mare de fenomene chimice. La elaborarea manualului s-a ţinut cont de numărul de ore stabilite pentru cele două profiluri liceale: real şi umanistic, el fiind adresat, în egală măsură, atît elevilor din licee, cît şi celor din şcolile de cultură generală. Temele şi fragmentele de text pentru elevii claselor cu profil real sînt marcate cu asterisc (⊛).

Structurat pe trei compartimente de bază: „Hidrocarburi", „Compuşi oxigenaţi" şi „Compuşi azotaţi", manualul cuprinde 16 capitole, care asigură minimul de informaţie necesar pentru conştientizarea fenomenelor chimice şi însuşirea limbajului chimic. Primul capitol descrie bazele teoretice ale chimiei organice, iar ultimul conţine o generalizare a materiei studiate. În capitolele 2, 3 şi 4 sînt examinate hidrocarburile, iar în următoarele – principalele clase de compuşi organici. Acestea sînt prezentate după un plan unic (caracteristica generală, obţinerea, proprietăţile, utilizarea), ceea ce facilitează însuşirea lor.

Fiecare capitol prevede activităţi, sarcini, teme, rubrici pentru fixarea, aprofundarea şi verificarea cunoştinţelor teoretice. Accentul se pune pe experiment, ca metodă de cunoaştere şi de cercetare, fiind prezentat sub formă de experienţă demonstrativă sau de lucrare practică.

Manualul mai conţine teste de evaluare sumativă, modele de probleme pentru rezolvare, rubrica „Evaluare", care oferă exerciţii de tip reproductiv, de interpretare, aplicative, analitice, evaluative. Sarcinile mai complicate, integramele sînt propuse pentru activitatea în grup.

Sper că acest manual, care este adresat elevilor cl. a XI-cea (profil real) şi cl. a XI-cea –a XII-cea (profil umanistic), va fi un instrument util şi sigur de lucru, care va contribui la formarea competenţelor, spiritului de observaţie, la stimularea curiozităţii şi a imaginaţiei.

Vă doresc succes!

Autorul

CUPRINS

Semnificaţia simbolurilor grafice

Noţiuni-cheie
Noțiunile de bază din text


Definiție de reținut


Experiență demonstrativă


Informație pentru elevii pasionați de chimie (Profilul real)

Remarcă
Constatarea faptelor, a fenomenelor chimice etc.

Sarcini imediate
Solicitarea soluționării sarcinii pentru a trece la următorul conținut

AMINTIŢI-VĂ
Cunoştinţe acumulate anterior

Ştiaţi că...
Informație pentru îmbogățirea cunoștințelor

Atenţie !
Avertizare, povață

Să reţinem!
Informație pentru completarea bagajului de cunoștințe


Informație obligatorie doar pentru elevii din clasele cu profil real

1. Bazele teoretice ale chimiei organice

1.1. Obiectul de studiu al chimiei organice



Chimia organică studiază compoziția, structura, proprietățile, metodele de obținere și utilizarea compușilor organici.

Noțiuni-cheie

Chimie organică
Substanță organică
Sinteză organică
Catene carbonice
Tetravalența carbonului
Formulă de structură
Teoria structurii chimice

Din istoria dezvoltării științei. Care compuși au fost considerați organici și în baza căror principii ei au fost separați de compușii anorganici? Cînd a început să se dezvolte chimia organică ca știință?

Omenirea a cunoscut și a folosit substanțele organice (alcoolul, oțetul, grăsimile, zahărul) din cele mai vechi timpuri, dar primele încercări de a cerceta substanțele și a stabili natura lor au fost efectuate prin secolul al XVIII-lea, cînd acestea erau divizate după proveniența lor în *minerale, vegetale* și *animale*, ultimele două fiind numite mai tîrziu *substanțe organice*. Astfel, *organice* erau considerate doar substanțele ce se formează în organismele animal și vegetal (*teoria vitalistă*). Însă în anii 1828–1830, chimistul german F. Wöhler a obținut pe cale chimică, din compuși anorganici, două substanțe organice – acidul oxalic $H_2C_2O_4$ (se găsește în plante) și ureea $CO(NH_2)_2$ (se formează în organismele uman și animal). Pe aceeași cale, în 1845, chimistul german A. Colbe obține acid acetic sintetic, iar în 1854 chimistul francez M. Berthelot – grăsimi. Ulterior savanții au sintetizat și compuși neexistenți în natură, cum sînt polimerii, masele plastice, cauciucurile, coloranții, substanțele explozive ș.a.

O dată cu apariția posibilității de a sintetiza compuși, s-a schimbat și sensul noțiunii de substanță organică.

Remarcă

Chimia organică studiază compușii carbonului.

Nu toți compușii carbonului sînt organici. Oxizii de carbon CO și CO_2, acidul carbonic și sărurile lui, carburile de metale CaC_2, Al_4C_3 de asemenea conțin atomi de carbon, însă după structura și proprietățile lor au fost incluși în clasa compușilor anorganici.

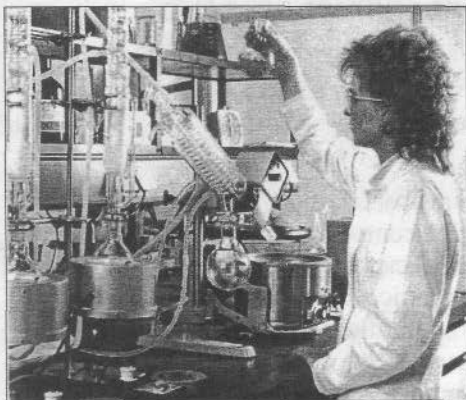


Unul din primele laboratoare de chimie organică (anul 1840)



Compuşii ce se găsesc în organisme, precum şi analogii lor obţinuţi pe cale sintetică au fost numiţi *substanţe organice*.

Elementele care se găsesc în substanţele organice alături de carbon şi hidrogen (halogenii, oxigenul, azotul, sulful ş.a.) se numesc *elemente organogene*.
Cele mai bogate în elemente organogene sînt proteinele.



Un laborator contemporan de chimie organică

Substanţele organice au o caracteristică comună – conţin atomi de carbon în moleculă.

Studiind chimia organică, vom determina deosebirea dintre substanţele organice şi cele anorganice, ceea ce constituie cauza separării lor. Un alt motiv al divizării acestora este marea diversitate a compuşilor organici.

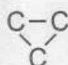
Sarcini imediate

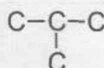
Cîte elemente conţine în prezent sistemul periodic? Ce parte din ele (în %) constituie principalele elemente organogene?

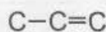
Diversitatea compuşilor organici. Analiza substanţelor organice demonstrează că ele conţin un număr redus de elemente (carbon, hidrogen, oxigen, halogen, azot, sulf), comparativ cu substanţele anorganice, în componenţa cărora intră toate elementele sistemului periodic. În acelaşi timp, numărul substanţelor organice (peste 8 mln.) este mai mare de 9–10 ori decît cel al substanţelor anorganice. Prin ce se explică această discrepanţă?

Marea diversitate a compuşilor organici se datorează capacităţii atomilor de carbon de a se lega între ei, formînd catene carbonice de diferite forme şi mărimi, prin legături de diversă natură (vezi şi *pag.*14):











1.2. Teoria structurii chimice a compuşilor organici



Jöns Jacob Berzelius
(1779–1848)

Chimist suedez, profesor de chimie şi farmacie, preşedinte al Academiei de Ştiinţe suedeze. A studiat acizii şi fenomenul izomeriei. A editat primul manual de chimie organică.

O importanţă mare pentru fundamentarea şi dezvoltarea chimiei organice ca ştiinţă a avut elaborarea teoriei structurii chimice a compuşilor organici.

Premisele elaborării. Către începutul secolului al XIX-lea erau elaborate şi aplicate metodele de analiză calitativă şi cantitativă a elementelor în substanţele chimice. Astfel a devenit cunoscută compoziţia tuturor compuşilor organici studiaţi. Dar comportamentul substanţelor organice nu putea fi explicat, deoarece molecula era

privită ca un conglomerat haotic de atomi. Însăşi chimia organică era considerată „o pădure de nepătruns" (F. Wöhler în scrisoarea adresată lui J. Berzelius în anul 1835).

Situaţia a început să se clarifice după lansarea noţiunii de *valenţă* de către chimistul A. Kekule. Stabilirea tetravalenţei atomului de carbon a permis a ordona atomii în moleculele de compuşi organici. A. Kekule şi A. Couper au emis conceptul legării atomilor în molecule, introducînd pentru aceasta *liniuţele*, care sînt folosite şi în prezent la redarea formulelor de structură, fiecare liniuţă constituind un cuplu de electroni.



Friedrich Wöhler
(1800–1882)

Chimist german. Primul a obţinut pe cale sintetică compuşii organici ureea şi acidul oxalic, combătînd astfel teoria vitalistă.

În ansamblu, noţiunile de *atom, moleculă, valenţă* şi conceptul *de legare a atomilor în moleculă* au constituit premisele elaborării teoriei structurii chimice a compuşilor organici.

Volumul mare de date ştiinţifice experimentale, acumulate către mijlocul secolului al XIX-lea, a necesitat crearea unei teorii noi, care să justifice rezultatele cercetărilor, să stabilească relaţia dintre structură şi proprietăţi, să explice existenţa mai multor substanţe cu aceeaşi compoziţie (pe care Berzelius le-a numit *izomeri*).

Interpretarea ştiinţifică a descoperirilor de pînă la 1860 a fost efectuată de chimistul rus A.M. Butlerov, care a făcut o generalizare a lor şi a elaborat *teoria structurii chimice a compuşilor organici*, astfel fiind fundamentată definitiv chimia organică ca ştiinţă.

Formulele folosite la redarea structurii chimice se numesc ***formule de structură***.

Principiile de bază ale teoriei structurii chimice sînt următoarele:

1. Atomii în moleculă sînt legaţi într-o anumită consecutivitate conform valenţei lor.
2. Proprietăţile substanţelor depind nu doar de natura şi numărul atomilor din moleculă, ci şi de modul de legare a lor. Ordinea de legare a atomilor în moleculă reprezintă *structura chimică*.
3. Studiind proprietăţile substanţelor, poate fi stabilită structura lor şi, invers, după structura moleculei pot fi prezise proprietăţile substanţei.

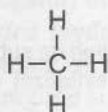
Ulterior, Butlerov a explicat sensul fenomenului de izomerie, a obţinut izomerii cu formula moleculară C_4H_{10} (butanul şi izobutanul), specificînd că *izomeri sînt compuşii cu aceeaşi compoziţie moleculară, dar cu structură* şi *proprietăţi diferite.*

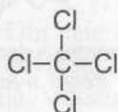


Aleksandr Mihailovici Butlerov
(1828–1886)

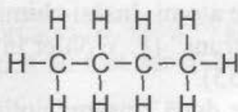
Chimist rus, autor al teoriei structurii chimice a compuşilor organici. Primul a explicat fenomenul izomeriei. A obţinut izobutilena, urotropina, compuşi zaharoşi ş.a.

Studiind chimia organică, ne vom convinge de veridicitatea acestor principii. Este imposibil să construieşti o moleculă (scriind formula ei de structură), fără a respecta valenţa atomilor, inclusiv tetravalenţa atomului de carbon. Însemnînd o unitate de valenţă printr-o liniuţă, uşor putem alcătui structuri ale moleculelor, în care atomul de carbon este legat cu hidrogenul, clorul sau cu alţi atomi:





Dacă molecula conţine mai mulţi atomi de carbon, aceştia se leagă între ei consumînd unele covalenţe, iar restul (pînă la 4) sînt folosite la legarea cu alţi atomi, de exemplu, cu hidrogen:



Formulele chimice, prin care se indică ordinea de legare a atomilor, sînt *formule de structură*. Ele nu reflectă aranjarea spaţială a atomilor în moleculă. Pe parcurs vom studia şi unele aspecte ale stereochimiei. Vom vedea că anumite substanţe cu compoziţie şi ordine de legare identice, pot fi diferite, deoarece au o aranjare diferită în spaţiu. Este important să înţelegem ce sînt formulele de structură, să le scriem corect (cu respectarea valenţei atomilor constitutivi), întrucît studiind chimia organică le vom folosi de nenumărate ori.

Importanţa teoriei structurii chimice a compuşilor organici. A. M. Butlerov şi urmaşii lui, în baza teoriei structurii chimice, au prezis existenţa multor substanţe organice, reuşind să le obţină pe cale chimică, să explice structura lor, precum şi diversele tipuri de izomerie. Metodele contemporane de cercetare a compuşilor organici nu au dus la „uzarea morală" a acestei teorii, ci, dimpotrivă, au completat-o şi au dezvoltat-o, confirmînd justeţea principiilor ei.

Evaluare

Răspundeţi

1. Ce studiază chimia organică?
2. Care compuşi erau consideraţi organici:
   a) pînă la sinteza lui F. Wöhler;
   b) după realizarea ei?
3. Din ce substanţe (organice sau anorganice) se formează compuşii organici în: a) plante; b) organismele uman şi animal.
4. Prin ce se explică marea diversitate a compuşilor organici?
5. Indicaţi compuşii anorganici din următoarele substanţe:

a) CH_4	g) CH_3–COOH
b) CO_2	h) CaC_2
c) CH_3–CH_2–OH	i) CH_3–CH_3
d) CO	î) Al_4C_3
e) H_2CO_3	j) CH_3–OH
f) $NaHCO_3$	k) CS_2

6. Explicaţi situaţia privind studierea compuşilor organici către mijlocul secolului al XIX-lea.
7. Ce descoperiri au contribuit la apariţia teoriei structurii chimice a compuşilor organici?
8. Care sînt principiile de bază ale teoriei structurii chimice a compuşilor organici?
9. Definiţi noţiunile de: a) structură chimică; b) izomerie. Daţi exemple.
10. Explicaţi importanţa teoriei structurii chimice a compuşilor organici.

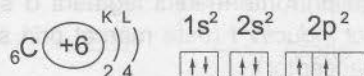
Rezolvaţi

11. De aproximativ cîţi ani a fost nevoie pentru a descoperi ultimul milion de substanţe organice, dacă se ştie că în deceniul care a trecut s-au descoperit şi sintetizat circa 175 mii de substanţe organice pe an?

1.3. Natura electronică a legăturilor chimice în compuşii organici

Modul de formare a legăturilor covalente. La studierea cursului de chimie anorganică aţi luat cunoştinţă de modul de formare a legăturii chimice între atomii ce alcătuiesc moleculele, precum şi de diversele tipuri de legături: covalente nepolare şi polare, donoro-acceptoare, ionice, metalice, de hidrogen. Precum s-a menţionat, chimia organică este chimia compuşilor carbonului. Dintre toate elementele sistemului periodic, doar atomul de carbon constituie temelia unui număr enorm de substanţe.

Pentru a înţelege în ce rezidă specificul atomului de carbon, să examinăm structura lui electronică:



Atomul de carbon are o rază relativ mică şi conţine 4 electroni de valenţă. În reacţiile chimice atomul de carbon nu creează legături ionice, deoarece nu poate ceda 4 electroni şi nici nu poate adiţiona 4 electroni de la alte elemente pînă la formarea octetului stabil. De aceea atomul de carbon poate forma diverse tipuri de legături covalente: polare şi nepolare, unitare, duble şi triple.

Legăturile covalente se formează prin întrepătrunderea orbitalilor electronici de tip *s–s*, *s–p*, *p–p*. Astfel iau naştere legăturile σ şi π. La crearea legăturii covalente σ atomul de carbon foloseşte orbitalii hibridizaţi complet sau parţial.

Tipuri de hibridizare. Atomul de carbon conţine, în starea sa excitată, 4 electroni de valenţă: unul sferic *s* şi trei halterici *p*. În momentul combinării lui cu alţi atomi şi formării legăturilor chimice, are loc mai întîi echivalarea orbitalilor de valenţă ca formă şi energie – *hibridizarea*. Se obţin patru orbitali identici, hibridizaţi sp^3, orientaţi în spaţiu sub un unghi de 109°28′ (vezi *pag. 17*).

Dacă la hibridizare participă doar un orbital *s* şi doi *p*, se obţin trei orbitali hibridizaţi sp^2, orientaţi sub un unghi de 120°, iar în cazul în care la hibridizare iau parte un orbital *s* şi unul *p*, se formează 2 orbitali identici hibridizaţi *sp*, orientaţi sub un unghi de 180° (vezi *pag. 43* şi *62*).

La întrepătrunderea orbitalilor hibridizaţi se formează legături σ, iar din orbitalii liberi *p* rezultă legături π. Între atomii de carbon se realizează legături unitare C–C, duble C=C şi triple C≡C.

Caracteristica legăturii covalente. Din cele studiate în cadrul chimiei anorganice, se ştie că legătura covalentă se caracterizează prin energie, lungime şi orientare spaţială. Valoarea energiei reflectă stabilitatea legăturii; cu cît mai multă energie s-a eliminat la crearea legăturii, cu atît ea este mai stabilă. Legătura σ este mai trainică decît legătura π. Alte caracteristici sînt indicate în *tabelul.1.1*.

Noţiuni-cheie

Legătură covalentă
Hibridizare
Efect inductiv
Efect mezomer
Scindare homolitică, heterolitică
Mecanism radicalic, ionic

Remarcă

Manifestînd o valenţă înaltă printre cei mai mici atomi, carbonul este capabil să formeze un număr enorm de compuşi diverşi, ceea ce îi asigură în natură un rol excepţional.

AMINTIŢI-VĂ

Legătura covalentă se caracterizează prin energie, lungime şi orientare spaţială.

Tabelul 1.1. **Caracteristica legăturilor covalente ale atomilor de carbon**

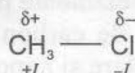
Tipul hibridizării	Configurația orbitalilor	Orientarea spațială Valoarea unghiului	Tipul legăturii carbon–carbon	Lungimea legăturii (nm)
sp^3	tetraedrică	$109^o28'$	unitară	l(C–C) = 0,154
sp^2	plană	120^o	dublă	l(C=C) = 0,134
sp	liniară	180^o	triplă	l(C≡C) = 0,120

Efecte electronice. O altă caracteristică a legăturii chimice covalente este polaritatea. Densitatea electronică a legăturii dintre doi atomi diferiți este deplasată spre atomul mai electronegativ (cu afinitate mai mare pentru electroni).



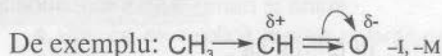
Deplasarea densității electronice prin intermediul legăturii σ spre atomul mai electronegativ se numește *efect inductiv I* (este marcat prin săgeată dreaptă orientată spre atomul electronoacceptor).

Atomul sau grupa de atomi, ce resping densitatea electronică, manifestă efect +*I*, iar cei care o atrag, manifestă efect –*I*. Respectiv, are loc formarea unui deficit (δ+) sau a unui exces de densitate electronică (δ–). De exemplu:





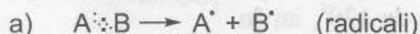
Deplasarea densității electronice prin intermediul legăturii π sau al orbitalilor neparticipanți se numește *efect mezomer M* (se înseamnă prin săgeată curbă îndreptată spre agentul electronoacceptor).

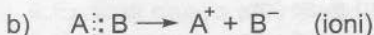


Efectul mezomer M este mai puternic decît cel inductiv I.

Modul de scindare a legăturii chimice. Reacțiile chimice se desfășoară cu scindarea unor legături și formarea altora, procesul realizîndu-se într-o unitate.

Scindarea legăturilor poate decurge în două moduri:
- *homolitic*, cu formare de radicali;
- *heterolitic*, cu formare de ioni.





Mersul (sau *mecanismul*) reacției depinde mult de caracterul scindării legăturii chimice în substanțele ce interacționează. Reacțiile cu participarea radicalilor decurg conform *mecanismului radicalic*, iar cele cu participarea ionilor – după *mecanismul ionic*.

1.4. Clasificarea compușilor organici

Fundamentul compușilor organici îl constituie hidrocarburile. De la diversele tipuri de hidrocarburi, prin înlocuirea unui sau a cîtorva atomi de hidrogen din molecula lor cu alți atomi sau grupe de atomi (numite *grupe funcționale*), se obțin derivați ai hidrocarburilor sau

Remarcă

Compușii cu o grupă funcțională în moleculă sînt *monofuncționali*, iar cei cu 2 și mai multe grupe sînt *polifuncționali*.

clase de compuşi organici. Astfel, de la alcani derivă clasele: alcanoli, alcanali, nitroalcani, aminoalcani etc. În mod similar se pot forma diverse clase de compuşi în bază de alchene, alchine, arene ş.a. (*tab. 1.2*).

Tabelul 1.2. **Tipurile de hidrocarburi şi clasele de compuşi organici**

Clasele de compuşi monofuncţionali	Tipul hidrocarburii	Clasele de compuşi polifuncţionali
Compuşi halogenaţi	Alcani	Halogenoacizi
Alcooli, fenoli	Cicloalcani	
Aldehide, cetone	Alchene	Hidraţi de carbon
Acizi carboxilici	Alcadiene	Aminoacizi
Nitrocompuşi	Alchine	
Amine	Arene	Hidroxiacizi
Etc.	Etc.	Etc.

Evaluare

Răspundeţi

12. Enumeraţi tipurile de legături chimice. Daţi exemple.

13. Specificaţi tipul legăturii chimice în moleculele următoarelor substanţe: a) H_2O; b) CO_2; c) CaO; d) CH_4; e) Na; f) CH_3–CH_3; g) Al; h) NaCl; i) H_2S; î) CH_3–COOH; j) HCl; k) CH_3–CH=CH_2.

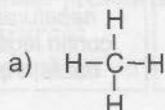
14. Definiţi noţiunile de: a) electronegativitate; b) efect inductiv; c) efect mezomer. În ce cazuri se manifestă ele?

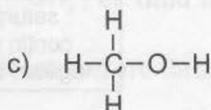
Explicaţi

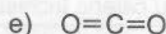
15. Caracterizaţi legătura covalentă în compuşii organici după schema: a) tipurile de hibridizare a orbitalilor electronici; b) orientarea lor spaţială; c) formarea legăturilor σ şi π; d) lungimea legăturilor unitară, dublă, triplă dintre atomii de carbon; e) energia şi polaritatea legăturii.

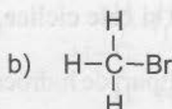
16. Scrieţi formulele electronice şi de structură ale: a) metanului CH_4; b) silanului SiH_4. Care dintre aceste substanţe este mai stabilă? Argumentaţi răspunsul.

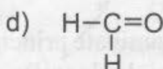
17. Arătaţi în formulele de mai jos efectele electronice de deplasare, indicînd deficitul sau excesul de densitate electronică la atomi (δ+,δ–):

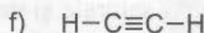
a) 

c) 

e) 

b) 

d) 

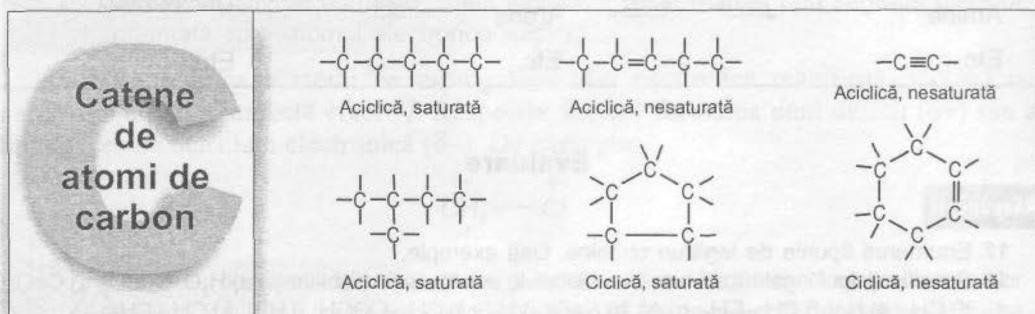
f) 

18. Explicaţi modul de scindare a legăturii covalente. Ce mecanisme de reacţii sînt posibile în funcţie de modul de scindare a legăturilor din moleculele substanţelor reactante?

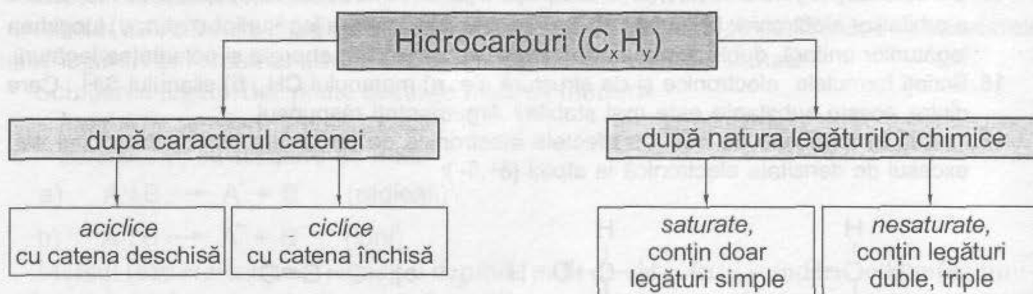
Hidrocarburi

Compuşii organici ce conţin în moleculă doar atomi de carbon şi hidrogen, se numesc *hidrocarburi* (*hidro* – „hidrogen"; *carb* – „carbon"). Compoziţia hidrocarburilor poate fi exprimată prin formula C_xH_y.

Între atomii de carbon se pot realiza legături simple (unitare) şi multiple (duble, triple) cu formarea catenelor de diferite forme şi lungimi.



În funcţie de caracterul catenei şi de natura legăturilor chimice, deosebim următoarele tipuri de hidrocarburi:



Hidrocarburile cu catena deschisă, precum şi cele ciclice, pot fi saturate şi nesaturate.

În continuare vor fi examinate principalele tipuri de hidrocarburi:
- saturate (alcanii şi cicloalcanii);
- nesaturate (alchenele, alcadienele, alchinele);
- aromatice (arenele).

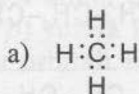
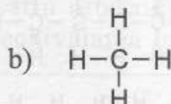
2. Hidrocarburile saturate

2.1. Alcanii. Caracteristica generală şi obţinerea



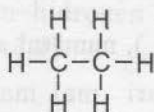
Hidrocarburile ce conţin în moleculă doar legături simple, stabilite între atomii de carbon şi hidrogen C–C şi C–H se numesc *hidrocarburi saturate*.
Hidrocarburile saturate cu catena deschisă se numesc *alcani*.

Seria omoloagă. Formula generală. Cel mai simplu reprezentant al alcanilor este metanul CH_4. Întrucît atomul de carbon are 4 electroni de valenţă, el formează 4 legături covalente cu atomii de hidrogen. Formula electronică (a) şi cea de structură (b) ale moleculei de metan pot fi reprezentate astfel:

a)  b) 

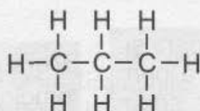
Molecula de metan conţine doar legături carbon–hidrogen (C–H).

Următoarea hidrocarbură după metan conţine în moleculă 2 atomi de carbon, între care se stabileşte legătura covalentă nepolară ·Ċ:Ċ·. Fiecare dintre atomi rămîne cu 3 electroni de valenţă liberi, capabili să formeze legături cu hidrogenul:

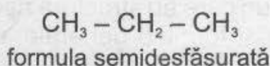


Aceasta este *formula* de structură *desfăşurată*, care poate fi reprezentată prescurtat: CH_3-CH_3, ea fiind numită *formulă semidesfăşurată*.

Hidrocarbura cu 3 atomi de carbon are formula de structură:



formula desfăşurată



$CH_3-CH_2-CH_3$

formula semidesfăşurată

Noţiuni-cheie

Alcan
Serie omoloagă
Omolog
Diferenţă de omologie
Izomerie
Izomer



Costin D. Neniţescu
(1902–1970)

Chimist român cu renume mondial, fondatorul şcolii româneşti de chimie organică, autor a multor tratate şi cărţi, inclusiv al manualului enciclopedic de chimie organică în două volume, care a cunoscut 7 ediţii. A studiat petrolul, hidrocarburile, compuşii heterociclici pirolici şi indolici. Mai multe reacţii şi compuşi îi poartă numele.

Primii 5 reprezentanţi din şirul hidrocarburilor saturate cu catena deschisă sînt indicaţi în *tabelul.* 2.1.

Tabelul 2.1. **Formulele moleculare şi de structură ale alcanilor**

	Denumirea	Formula moleculară	Formula desfăşurată	Formula semidesfăşurată
1.	Metan	CH_4	H H–C–H H	–
2.	Etan	C_2H_6	H H H–C–C–H H H	$CH_3–CH_3$
3.	Propan	C_3H_8	H H H H–C–C–C–H H H H	$CH_3–CH_2–CH_3$
4.	Butan	C_4H_{10}	H H H H H–C–C–C–C–H H H H H	$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$
5.	Pentan	C_5H_{12}	H H H H H H–C–C–C–C–C–H H H H H H	$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ sau $CH_3–(CH_2)_3–CH_3$

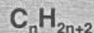
Observăm că fiecare substanţă din seria hidrocarburilor saturate diferă de cea precedentă sau de următoarea cu o grupare CH_2, numită *diferenţă de omologie* sau *raţie omologică.*

Tabelul de mai sus arată că, indiferent de numărul atomilor de carbon din catenă ···–C–C–C–C–C–··· (C_n), numărul atomilor de hidrogen legaţi de ei este de 2 ori mai mare:

H H H H H
···–C–C–C–C–C–··· (H_{2n}), fiind necesari încă 2 atomi de
H H H H H

hidrogen pentru completarea celor 2 valenţe libere laterale. Rezultă că formula generală a hidrocarburilor saturate aciclice este C_nH_{2n+2}, unde *n* este numărul atomilor de carbon din moleculă.

Formula generală a alcanilor este





Şirul de hidrocarburi care au structură asemănătoare şi corespund aceleiaşi formule generale, dar diferă prin una sau cîteva grupări $–CH_2–$, se numeşte *serie omoloagă.*

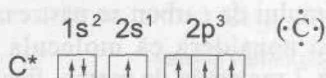
Membrii seriei omoloage se numesc *omologi.*

Structura metanului şi a omologilor lui. Pentru a înţelege proprietăţile alcanilor, să examinăm structura lor după exemplul metanului, deoarece toţi termenii seriei omoloage au structură asemănătoare cu cea a metanului.

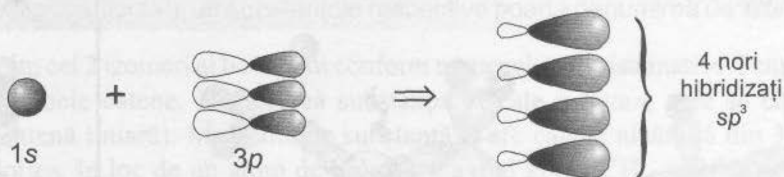
Repartizarea electronilor pe straturi şi configuraţia electronică a atomului de carbon pot fi reprezentate grafic în felul următor:



Tetravalenţa atomului de carbon în compuşii organici se explică prin trecerea lui în stare excitată (C*), cînd cei 2 electroni de pe substratul 2*s* se decuplează, unul trecînd în starea 2*p*. Atomul de carbon obţine structura:



La formarea moleculei de metan, în momentul combinării atomului de carbon cu 4 atomi de hidrogen, cei patru orbitali de valenţă ai carbonului (unul *s* şi trei *p*) suferă hibridizarea sp^3 (echivalarea ca formă şi energie) cu formarea a patru orbitali identici:



Metodele fizico-chimice contemporane au demonstrat că în molecula de metan toate 4 legături carbon–hidrogen sînt identice, fiind aranjate în spaţiu sub un unghi de 109°28′ (*fig.2.1*).

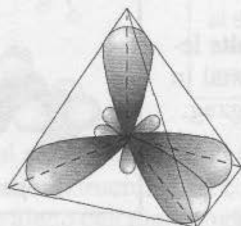


Fig.2.1. Orbitalii atomului de carbon hibridizaţi sp^3

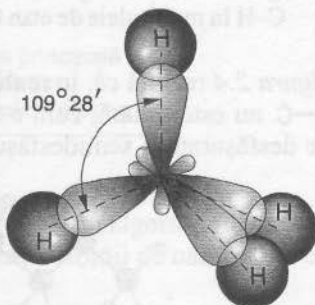


Fig.2.2. Întrepătrunderea orbitalilor Csp^3 cu orbitalii H_s în molecula de metan

Structura spaţială a metanului reprezintă un tetraedru regulat, în centrul căruia se găseşte atomul de carbon cu patru nori hibridizaţi sp^3 (orientaţi spre vîrfurile tetraedrului), care se întrepătrund cu norii de tipul *s* ai fiecărui atom de hidrogen (*fig. 2.2*).

În *figura. 2.3* sînt redate modelele *bilă–ax* şi *de raport* ale metanului.

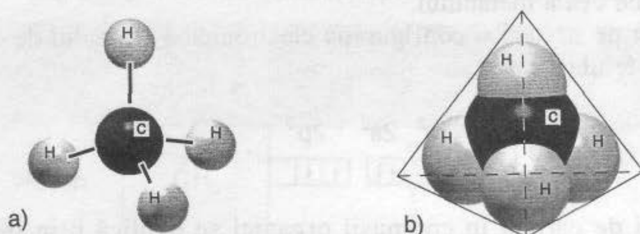
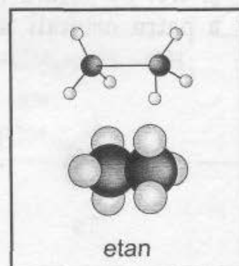


Fig. 2.3. Modelele *bilă–ax* (a) şi *de raport* (b) ale moleculei de metan



Jacobus Henricus van't Hoff
(1852–1911)
Chimist olandez. A elaborat modelul tetraedric al atomului de carbon. Este fondatorul stereochimiei.

Structura tetraedrică a atomului de carbon se păstrează la toţi alcanii. De exemplu, putem considera că molecula de etan H_3C-CH_3 este construită din 2 molecule de metan, fiecare fiind lipsită de un atom de hidrogen (H_3C-). Norii electronici liberi formează legătura carbon–carbon, obţinută la întrepătrunderea norilor hibridizaţi sp^3 ai fiecărui atom de carbon. Lungimea legăturii C – C este de 0,154 nm. Similar este ordonată şi structura moleculei de propan (*fig. 2.4*).



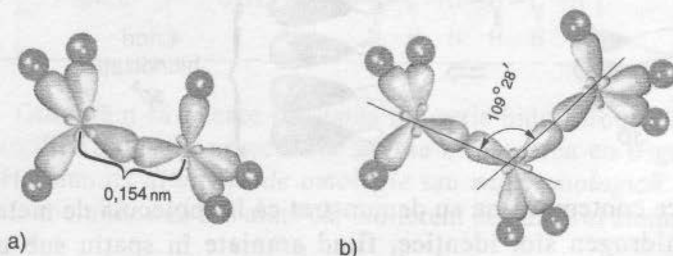
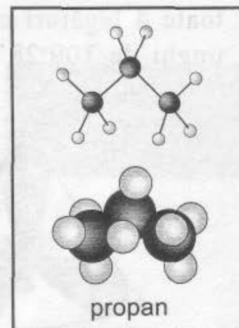
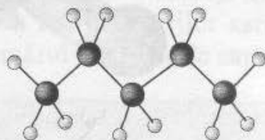


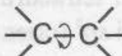
Fig.2.4. Formarea legăturilor chimice σ C–C şi C–H în moleculele de etan (a) şi propan (b)



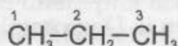
Din *figura 2.4* rezultă că, în realitate, catena cu mai multe legături C — C nu este liniară, cum o reprezentăm convenţional în formulele desfăşurate şi semidesfăşurate, ci în formă de zigzag:



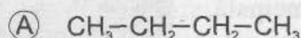
În jurul legăturii C–C are loc o rotaţie liberă, cauzată de energia internă a legăturii:

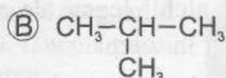


Izomeria şi nomenclatura. În natură există de cca 8–10 ori mai multe substanţe organice decît anorganice, ceea ce se explică nu doar prin faptul că atomii de carbon formează catene de diferite forme şi mărimi. Dacă examinăm structura moleculei de propan C_3H_8, observăm că aranjarea consecutivă a celor 3 atomi de carbon poate fi doar una:



Însă la analiza moleculei de butan C_4H_{10} stabilim că aranjarea consecutivă a celor 4 atomi de carbon poate fi diferită (A şi B):


catenă liniară


catenă ramificată

Ambele structuri au aceeaşi compoziţie moleculară C_4H_{10}, dar se deosebesc după structura catenei carbonice.

Remarcă

Nomenclatură – mod de a numi substanţele. În prezent se utilizează mai frecvent 2 tipuri de nomenclaturi:

istorică (trivială) – legată de condiţiile descoperirii sau de anumite caracteristici;

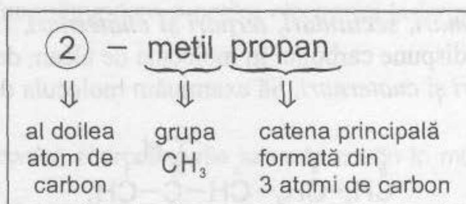
sistematică – redă structura.

Condiţiile nomenclaturii sistematice au fost elaborate de Uniunea Internaţională a Chimiei Pure şi Aplicate (*IUPAC*).



Fenomenul de existenţă a substanţelor organice cu aceeaşi compoziţie moleculară, dar cu structură diferită, se numeşte *izomerie* (*isos* „asemănător", *meros* „particulă"), iar substanţele respective poartă denumirea de *izomeri*.

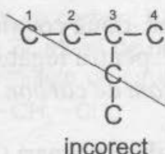
Să denumim cei 2 izomeri ai butanului conform nomenclaturii sistematice. Pentru aceasta numerotăm ambele catene. Denumirea substanţei A este *n-butan*, care se citeşte *normal-butan* (catenă liniară). Molecula de substanţă B are catena alcătuită din 3 atomi de carbon, al doilea, în loc de un atom de hidrogen, avînd grupa CH_3, numită *metil* (grupă *alchil*). Denumirea substanţei este *2-metilpropan*:

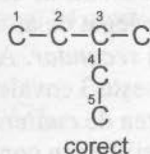


n-Butanul şi 2-metilpropanul sînt *izomeri de catenă*.

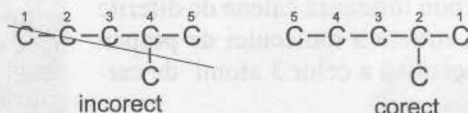
Alcanii cu structură mai complicată se denumesc conform algoritmului de mai jos.

1) Se alege cea mai lungă catenă şi se numerotează atomii de carbon, de exemplu:

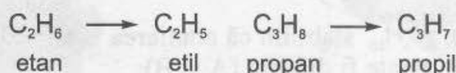

incorect


corect

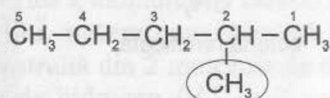
Numerotarea începe de la capătul catenei, unde este mai aproape ramificarea:



Grupele alchil (legate de catena principală) poartă numele alcanului de la care provin, înlocuindu-se sufixul *an* cu *il*. De exemplu:

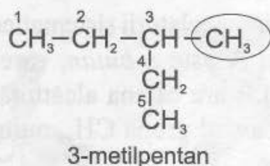


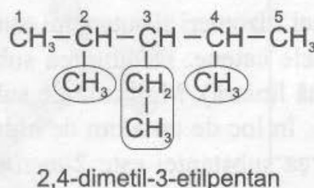
2) Se marchează grupele alchil legate de catena principală, indicîndu-se cu cifre poziţia lor în catenă.



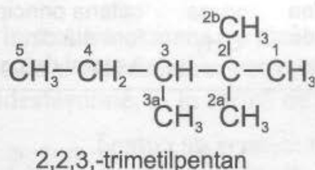
3) Dacă există două sau mai multe grupe identice, pentru specificarea numărului acestora se vor folosi prefixele: 2 – *di*; 3 – *tri*; 4 – *tetra*; 5 – *penta* etc.

4) Se denumeşte alcanul, fiind indicate consecutiv cifra şi denumirea grupei (grupelor) alchil, apoi denumirea alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon ca şi catena principală. De exemplu:


3-metilpentan


2,4-dimetil-3-etilpentan

Atomi de carbon primari, secundari, terţiari şi cuaternari. În funcţie de numărul de covalenţe C – C, de care dispune carbonul în molecula de alcan, deosebim atomi de carbon *primari, secundari, terţiari* şi *cuaternari*. Să examinăm molecula de 2,2,3-trimetilpentan:


2,2,3,-trimetilpentan

Atomii 1, 2^a, 2^b, 3^a, 5, care folosesc cîte o singură covalenţă pentru legătura cu atomul de carbon vecin, se numesc atomi de carbon *primari*.

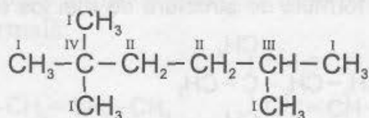
Atomul 4 de carbon este legat de atomii 3 şi 5; utilizează două covalenţe şi de aceea se numeşte *atom de carbon secundar*. Atomul 3 de carbon pentru legătura cu atomii de carbon vecini 2, 4 şi 3^a foloseşte 3 covalenţe şi este numit *atom de carbon terţiar*. Atomul 2 de carbon poartă denumirea de *cuaternar*.

Molecula de 2,2,5-trimetilhexan conţine: 5 atomi de carbon primari (I), doi atomi de carbon secundari (II), unul *terţiar* (III) şi unul *cuaternar* (IV):

Ştiaţi că...

J.H. van't Hoff a devenit celebru la numai 22 de ani, datorită genialei sale intuiţii la demonstrarea principiilor stereochimiei. Este primul laureat al Premiului Nobel.

La vîrsta de 33 de ani *A. M. Butlerov* a elaborat teoria structurii chimice a compuşilor organici.



Atomii de hidrogen poartă aceeaşi denumire ca şi atomul de carbon de care sînt legaţi: *primari*, *secundari* sau *terţiari*. De menţionat că ei diferă prin activitatea lor, cel mai activ (mai uşor detaşabil) fiind atomul de hidrogen terţiar, apoi cel secundar faţă de cel primar.



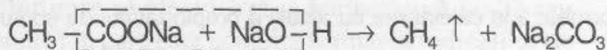
Combinat de prelucrare a petrolului

Obţinerea. Există două căi de obţinere a alcanilor: din surse naturale (gaz natural, petrol) şi pe cale chimică. Hidrocarburile inferioare, metanul, etanul, propanul şi butanul, sînt separate din gazul natural. Uneori gazul natural poate conţine pînă la 98% de metan.

Hidrocarburile superioare se găsesc în petrol şi cărbune din care sînt separate prin distilare fracţionată (vezi şi prelucrarea petrolului, *pag.79*).

Pe cale chimică alcanii se obţin cu ajutorul reacţiei Würtz (vezi compartimentul *Halogenoalcanii, pag.30*).

În laborator metanul pur se obţine prin calcinarea (încălzirea puternică) amestecului solid de acetat de sodiu CH_3COONa şi alcalie NaOH:



$$CH_3-COONa + NaO-H \rightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

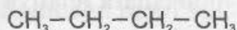
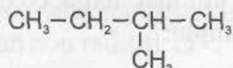
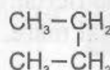
Răspundeţi

Evaluare

1. Ce sînt alcanii? Daţi exemple de alcani cunoscuţi şi utilizaţi în viaţa cotidiană.
2. Definiţi noţiunea de: a) serie omoloagă; *b*) omolog; c) izomerie; *d*) izomer. Exemplificaţi.
3. Indicaţi modul de întrepătrundere a norilor electronici la formarea moleculei de: *a*) metan; *b*) etan.

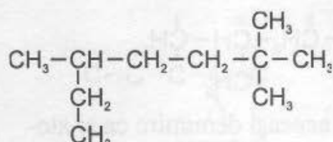
Explicaţi

4. *Alegeţi răspunsul corect.* Hidrocarburile saturate conţin în moleculă:
   a) legături C – C;
   b) legături C – C şi C – H;
   c) legături C – C şi C – H, cu excepţia metanului în care nu există legături C – C.
5. Cîte legături C–C şi C–H conţin moleculele de: a) etan; b) propan?
6. Care dintre următoarele substanţe sînt hidrocarburi saturate cu catena deschisă: a) C_3H_6; b) C_5H_{12}, c) $C_{10}H_{20}$; d) $C_{11}H_{22}$; e) C_8H_{14}; f) $C_{15}H_{32}$?
7. Stabiliţi formula moleculară a hidrocarburilor saturate ce conţin: a) 13 atomi de carbon; b) 18 atomi de carbon; c) 34 atomi de hidrogen; d) 9 atomi de carbon; *e*) 22 atomi de hidrogen.
8. Se dau formulele de structură:

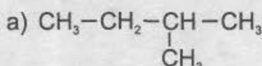
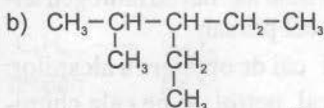
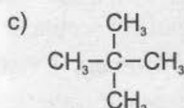
Aceste formule reprezintă: a) trei substanţe diferite; b) aceeaşi substanţă; c) nici un răspuns corect.

9. Denumirea corectă pentru substanța cu formula de structură de mai jos este:



a) 2-etil-5,5-dimetilhexan; b) 2,2-dimetil-5-etilhexan; c) 2,2,5,-trimetilheptan.

10. Numiți următoarele hidrocarburi:

a)  b)  c) 

Care din acești alcani sînt izomeri ai *n*-pentanului?

11. Scrieți formulele de structură ale următorilor alcani:
a) 2-metilpropan; b) 2,2-dimetilpropan; c) 2,3,4-trimetilhexan; d) 2,2,3,3-tetrametilbutan; e) 3-etilpentan; f) 3,4-dietilhexan; g) 2-metil-3,4-dietilheptan.

12. Scrieți formulele de structură și indicați denumirile izomerilor cu formula moleculară: a) C_5H_{12}; b) C_6H_{14}.

13. Numărul atomilor de hidrogen legați de atomi de carbon primari în molecula de 2-metilbutan este egal cu: a) 6; b) 9; c) 10.

14. Numărul izomerilor hexanului ce conțin atomi de carbon terțiari este: a) 3; b) 4; c) 5.

15. Scrieți formula de structură pentru 2,3,3-trimetilheptan. Arătați numărul atomilor de carbon primari, secundari, terțiari și cuaternari.

16. Scrieți formula unui izomer al pentanului care conține atomi de carbon primari și cuaternari.

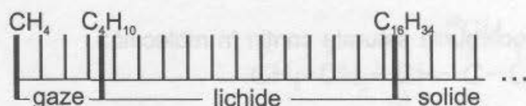
17. Ce alcan se formează la calcinarea cu alcalii a propionatului de sodiu CH_3-CH_2COONa.

2.2. Proprietățile alcanilor și utilizarea lor

Proprietățile fizice. Primii patru reprezentanți ai seriei omoloage a alcanilor sînt gaze în condiții normale, următorii $C_5H_{12}-C_{16}H_{34}$ sînt lichide, iar ceilalți – substanțe solide. Toți alcanii sînt insolubili în apă, dar se dizolvă bine în solvenți organici nepolari.

Noțiuni-cheie

Parafine
Substituție
Mecanism radicalic
Eliminare
Oxidare
Cracare



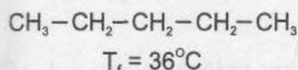
Dintre hidrocarburile gazoase doar metanul este mai ușor ca aerul:

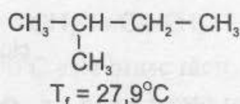
$$D_{aer}(CH_4) = \frac{Mr(CH_4)}{Mr(aer)} = \frac{16}{29} = 0,55; \qquad D_{aer}(C_2H_6) = \frac{Mr(C_2H_6)}{Mr(aer)} = \frac{30}{29} = 1,03$$

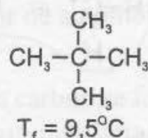
Alcanii au temperaturi de fierbere diferite în funcție de masa moleculară și structura lor. Temperatura de fierbere este cu atît mai înaltă, cu cît masa moleculară relativă (Mr) a substanței este mai mare. De exemplu:

$$T_f(n-C_5H_{12}) = 36^\circ C \qquad T_f(n-C_6H_{14}) = 68^\circ C$$

Hidrocarburile ramificate au puncte de fierbere mai mici decît izomerii corespunzători cu catenă normală:







Proprietățile chimice



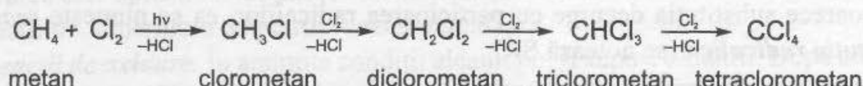
Alcanii au o reactivitate chimică foarte mică, de aceea mai sînt numiți *parafine* (de la para „mică, fără", afinus „afinitate, activitate":).

În anumite condiții alcanii participă la reacții de substituție, eliminare, oxidare.

1. *Reacții de substituție*. Întrucît alcanii sînt substanțe saturate, ei participă, de obicei, la reacțiile de substituție a atomilor de hidrogen cu alți atomi sau grupe de atomi. Cele mai importante reacții de substituție sînt:

– interacțiunea cu halogenii (*halogenare*);
– interacțiunea cu acidul azotic (*nitrare*).

Clorurarea metanului decurge cu substituirea consecutivă a celor patru atomi de hidrogen:



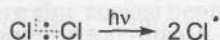
Reacția de clorurare se efectuează la temperatură înaltă sau la iluminare, condiții în care este posibilă formarea radicalilor de clor $Cl^{\bullet}$.

Remarcă

Mecanism – calea pe care o parcurge o reacție de la substanțele inițiale pînă la cele finale.

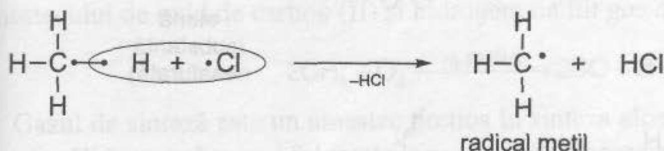
Să examinăm mecanismul acestei reacții. Procesul de clorurare decurge în trei etape: inițierea, desfășurarea și întreruperea reacției.

I. Inițierea reacției. La lumină legătura chimică din molecula de clor scindează homolitic, formîndu-se 2 radicali de clor:



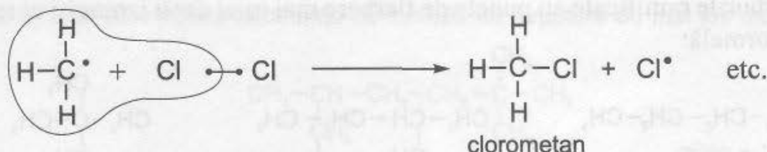
Radicalul de clor este foarte activ și inițiază reacția.

II. Desfășurarea reacției. Radicalul de clor $Cl^{\bullet}$ atacă molecula de metan, contribuind la scindarea legăturii C–H și la formarea unui alt radical, metil $CH_3^{\bullet}$, conform schemei:



Radicalul metil $H_3C^{\bullet}$, la rîndul său, scindează legătura într-o altă moleculă de clor, formînd un nou radical $Cl^{\bullet}$:

În cadrul chimiei organice, la alcătuirea ecuațiilor chimice, între partea stîngă și cea dreaptă se indică săgeată, nu semnul egalității (precum în chimia anorganică), pentru a nu-l confunda cu legătura dublă.



În continuare radicalul $Cl^{\bullet}$ atacă molecula de CH_3Cl. Astfel se formează consecutiv $CH_2Cl_2, CHCl_3, CCl_4$.

III. Întreruperea reacției. La combinarea radicalilor (diferiți sau identici) din mediul reactant are loc „stingerea", adică întreruperea procesului de clorurare. De exemplu, la clorurarea metanului sînt posibile diverse variante de combinare a cîte doi radicali:







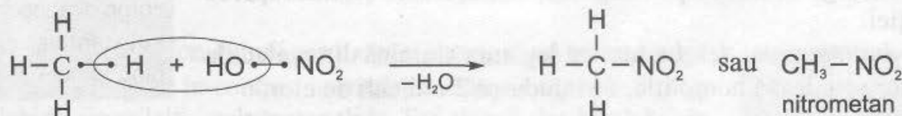
Astfel, în afară de mono-, di-, tri- și tetraclorometan, în urma clorurării metanului, se mai formează mici cantități de etan, cloroetan, 1,2-dicloroetan ș.a.

Deoarece substituția decurge cu participarea radicalilor, ea se numește *reacție de substituție radicalică* (se notează SR).

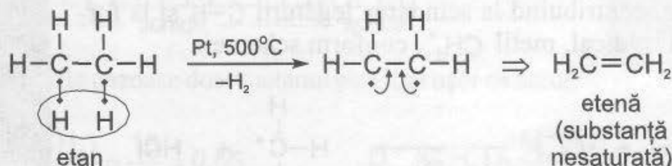


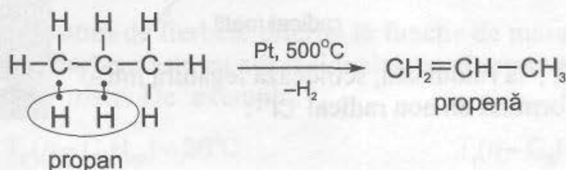
Orice reacție de substituție sau de adiție radicalică decurge în trei etape: inițierea, desfășurarea și întreruperea reacției.

Nitrarea metanului. Se numește *nitrare* interacțiunea substanțelor cu acidul azotic HNO_3 ($HO–NO_2$). La nitrarea metanului se obține nitrometan:

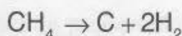


2. ***Reacții de eliminare** (dehidrogenarea).* Alcanii pot elimina atomi de hidrogen. Acest proces este numit *dehidrogenare* (*de* – „fără, absență"). Reacția are loc în prezență de Ni, Pt, Pd și duce la formarea unor compuși nesaturați, ce conțin legătură dublă. De exemplu:





Metanul se dehidrogenează în mod diferit în funcție de condiții. Prin încălzire lentă la temperatură mai înaltă de 1500°C se obțin doi produși valoroși: hidrogenul și negrul de fum, care se folosește ca vopsea tipografică și la fabricarea anvelopelor de automobile:



$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

Dacă metanul încălzit pînă la 1500°C este brusc răcit, în loc de carbon se formează un alt compus important, acetilena C_2H_2. La *pag.63* este reprezentată instalația industrială de obținere a acetilenei din metan:



$$2CH_4 \xrightarrow{1500°C, Răcire} \underset{acetilenă}{C_2H_2} + 3H_2$$

3. ***Cracarea alcanilor.*** La temperaturi mai înalte de 400°C moleculele de alcani superiori scindează, formînd alcani și alchene inferioare. Procesul de scindare prin încălzire se numește *cracare*. Scindarea legăturii chimice C–C se produce, cu precădere, în mijlocul catenei. De exemplu:



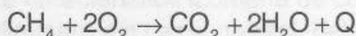
$$\underset{n\text{-butan}}{CH_3-CH_2 \wr CH_2-CH_3} \xrightarrow{t°\uparrow} \underset{etan}{CH_3-CH_3} + \underset{etenă}{CH_2=CH_2}$$

Cracarea este aplicată la obținerea alchenelor și a combustibililor de calitate înaltă în baza fracțiilor superioare de petrol (vezi și *pag.81*).

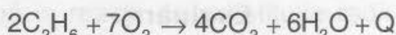
4. ***Reacții de oxidare.*** În anumite condiții alcanii pot fi supuși oxidării. După condițiile de efectuare a reacției deosebim:

- oxidare totală (arderea);
- oxidare parțială.

Oxidarea totală. În prezența oxigenului alcanii ard, formînd CO_2 și H_2O. Reacția este însoțită de degajarea căldurii, fapt care permite folosirea acestor substanțe în calitate de combustibil. De exemplu:

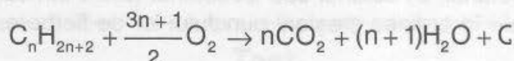


$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$



$$2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O + Q$$

Întrucît produșii de ardere sînt aceiași pentru toți alcanii, iar formula generală a alcanilor este C_nH_{2n+2}, ecuația reacției de ardere poate fi scrisă în formă generală astfel:



$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + C$$

Oxidarea parțială. Importanță practică are oxidarea parțială a metanului cu formarea amestecului de oxid de carbon (II) și hidrogen, numit *gaz de sinteză*:



$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{Ni, 850^0C} 2CO + 2H_2$$

Gazul de sinteză este un amestec prețios în sinteza alcanilor superiori, a alcoolului metilic. Hidrogenul se mai folosește la producerea amoniacului.

Încălzirea la 400°C sub presiune a amestecului de metan și oxigen permite obținerea alcoolului metilic:



$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow \underset{metanol}{2CH_3OH}$$

capitolul 2

Utilizarea alcanilor. Alcanii, sub formă de componenți individuali, sînt folosiți în sinteza organică. Amestecurile de alcani, care se găsesc în gazul natural și în fracțiile de prelucrare a petrolului, se utilizează mai mult în calitate de combustibil (vezi și prelucrarea petrolului, *pag.80*).

Metanul, sub formă de gaz natural, servește drept combustibil gazos foarte caloric. În industrie, din metan se obțin *negru de fum* (folosit ca vopsea tipografică și la fabricarea anvelopelor de automobile), *gaz de sinteză, acetilenă, clorometani* ș.a. (*fig.* 2.5).

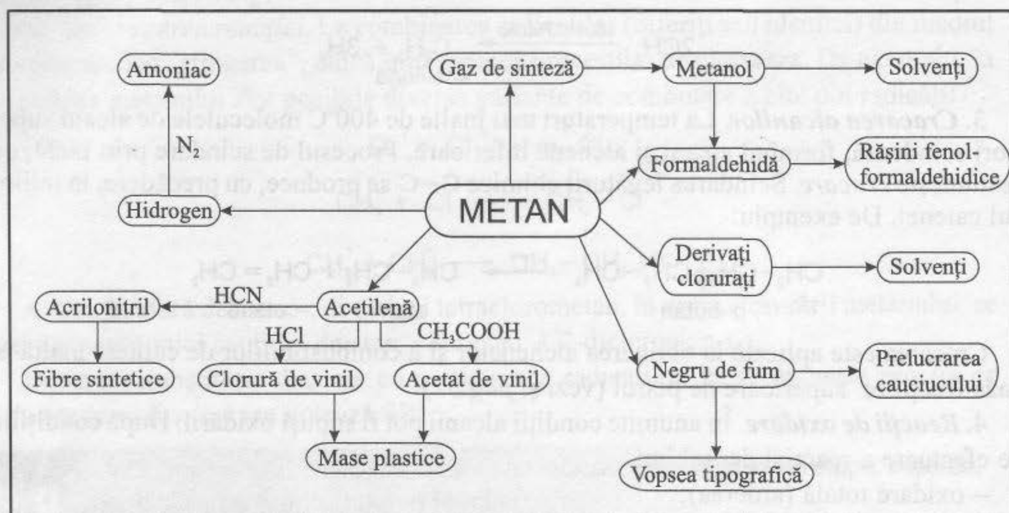


Fig.2.5. Schema de chimizare a metanului

Evaluare

Explicați

18. Ce substanță are punctul de fierbere mai înalt:
a) pentanul sau octanul; b) octanul sau izooctanul (2,2,4-trimetilpentan)?

19. Aranjați substanțele în ordinea creșterii punctului lor de fierbere: etan, *n*-butan, 2-metilpropan.

20. Explicați activitatea chimică a alcanilor. Ce reacții sînt caracteristice pentru alcani?

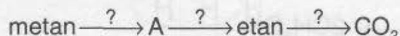
21. Ce etape parcurge o reacție de substituție radicalică? Descrieți aceste etape în baza exemplului clorurării etanului. Numiți produșii de reacție.

22. Prin tratarea metanului cu clor la lumină se formează printre alți compuși și mici cantități de:

a) CH_3-CH_2-Cl; b) $Cl-CH_2-CH_2-Cl$
cloroetan 1,2-dicloroetan

Explicați modul de formare a acestor produși, scriind ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

23. Scrieți ecuațiile reacțiilor cu ajutorul cărora se pot efectua următoarele transformări:



$$\text{metan} \xrightarrow{?} A \xrightarrow{?} \text{etan} \xrightarrow{?} CO_2$$

Rezolvaţi

24. Vaporii unui alcan au densitatea relativă după aer egală cu 3,931. Care este formula moleculară a alcanului?

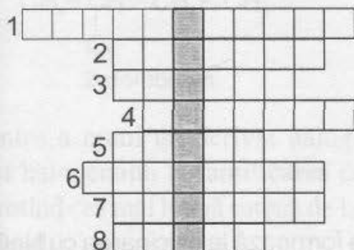
25. Pentru arderea completă a unui litru de propan sînt necesari:
a) 5 l aer; b) 25 l aer; c) 32,5 l aer.

26. Prin încălzirea metanului pînă la 1500°C şi răcire bruscă se obţine acetilenă. Volumul acetilenei obţinute din 60 l gaz natural ce conţine 95% (în volum) de metan este:
a) 60 l; b) 30 l; c) 28,5 l.

27. Determinaţi volumul aerului consumat la arderea a 120 m^3 de amestec ce conţine volume egale de metan şi etan (c.n.). Determinaţi volumul dioxidului de carbon format.

Activitate în grup

28. Completaţi careurile şi veţi citi pe verticală denumirea unui izomer alcanic, prezenţa căruia în combustibilul pentru unităţile de transport sporeşte calitatea acestuia:



1. Reacţie caracteristică alcanilor.
2. Starea de agregare a metanului.
3. Substanţa ce rezultă din reacţie.
4. *Poate fi moleculară, electronică, de structură.*
5. Alcan ce conţine 22 atomi de hidrogen (conduce facultatea).
6. Etapă de pornire a reacţiei radicalice.
7. Proces de scindare a moleculelor.
8. Numărul izomerilor cu formula moleculară C_6H_{14}.

Să reţinem!

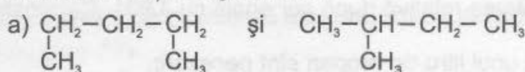
➢ Alcanii sînt hidrocarburi ce conţin în moleculă atomi de carbon hibridizaţi sp^3 şi se înscriu în formula generală C_nH_{2n+2}.
➢ Pentru alcani este caracteristică izomeria de catenă.
➢ Ei se obţin prin eliminare din gazul natural, petrol, cărbuni.
➢ Alcanii participă la reacţii de substituţie radicalică (clorurare, nitrare), dehidrogenare, cracare, oxidare.
➢ Se utilizează în calitate de combustibil şi ca materie primă în sinteza organică.

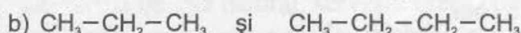
Test
de evaluare sumativă la tema: *Alcanii*

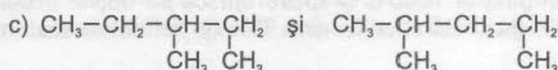
Timp de lucru – 30 min.

1. Formula generală a alcanilor este:
a) C_nH_{2n+2}; b) C_nH_{2n}; c) C_nH_{2n-2}; d) C_nH_{2n-6}
2. Molecula de 2,3,3-trimetilhexan conţine atomi de carbon primari, secundari, terţiari şi cuaternari în următorul raport:
a) 4:3:2:0; c) 5:2:1:1;
b) 5:1:2:1; d) 3:2:2:2

3. Indicați în ce relație (de omologi sau izomeri) se află fiecare pereche de alcani. Numiți aceşti alcani:

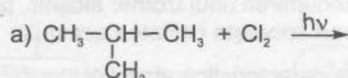
a) 

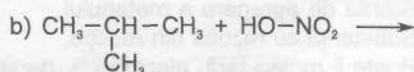
b) 

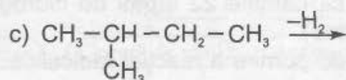
c) 

4. Alcanul cu densitatea după aer egală cu 2 este:
a) etanul; b) propanul; c) butanul; d) pentanul.

5. Ținînd cont de activitatea relativă a atomilor de hidrogen primari, secundari şi terțiari, finisați ecuațiile:

a) 

b) 

c) 

6. *Rezolvați problema.* Ce volum de etan se formează la calcinarea cu NaOH a propionatului de sodiu $CH_3-CH_2-COONa$ cu masa de 49,2 g, ce conține 2,5% impurități, dacă randamentul reacției este egal cu 80%.

2.3. Halogenoalcanii



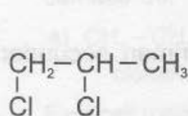
Compuşii ce rezultă din alcani prin înlocuirea atomilor de hidrogen din molecula lor cu atomi de halogen se numesc *halogenoalcani* sau *derivați halogenați ai alcanilor.*

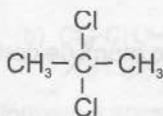
Noțiuni-cheie

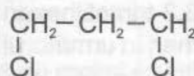
Halogenoalcani
Substituție
Hidroliză
Dehidrohalogenare
Reacție Würtz

Natura halogenului în molecula de halogenoalcan poate fi diferită: *fluor*, *clor*, *brom* sau *iod*.

După numărul atomilor de halogen, derivații halogenați se împart în *mono-*, *di-*, *polihalogenați.* Doi atomi de halogen pot avea poziție reciprocă *vicinală*, *geminală* sau *izolată*. De exemplu:





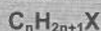


vicinali geminali izolați

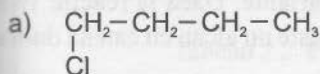
Formula generală a derivaților monohalogenați poate fi obținută în modul următor:



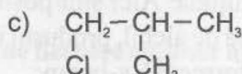
Formula generală a halogenoalcanilor este:



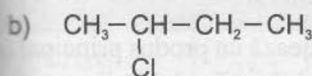
Izomeria şi nomenclatura. Izomeria derivaţilor halogenaţi este determinată de structura catenei carbonice (*izomerie de catenă*) şi de poziţia halogenului în catenă (*izomerie de poziţie*). De exemplu, pentru clorura cu compoziţia C_4H_9Cl există 4 izomeri:

a) 

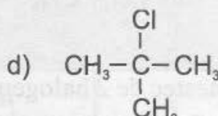
1-clorobutan

c) 

1-cloro-2-metilpropan

b) 

2-clorobutan

d) 

2-cloro-2-metilpropan

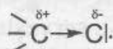
VII-A	
9	**F**
18,998403	Fluor
17	**Cl**
35,453	Clor
35	**Br**
79,904	Brom
53	**I**
126,9045	Iod
85	**At**
209,9871	Astatin

Elementele ce intră în componenţa halogenoalcanilor

Pentru a numi un derivat halogenat este necesar să indicăm poziţia halogenului şi ramificarea catenei (atunci cînd ea există), numerotînd cea mai lungă catenă de la capătul unde este mai aproape halogenul.

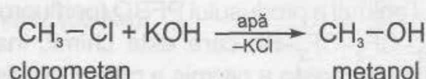
Proprietăţile fizice. Majoritatea derivaţilor halogenaţi sînt substanţe lichide, mai puţin volatile decît alcanii corespunzători. Sînt insolubili în apă, dar se dizolvă bine în solvenţi organici (alcool, benzen, eter). Derivaţii halogenaţi inferiori au miros specific. O caracteristică comună distinctă a derivaţilor halogenaţi este capacitatea lor de a colora flacăra într-un verde-aprins. La introducerea în flacăra becului de gaz a unei sîrmuliţe de cupru călite şi apoi înmuiate într-o soluţie de compus organic halogenat, se observă o coloraţie verde. Aceasta e *proba Beilstein* de identificare a halogenilor (vezi *Lucrarea practică nr.* 1).

Proprietăţile chimice. Introducerea halogenului în molecula de alcan schimbă considerabil comportamentul lui chimic. Legătura carbon–halogen este polarizată, densitatea electronică fiind deplasată spre atomul de halogen mai electronegativ:

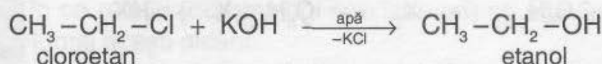


În consecinţă, legătura chimică carbon–halogen uşor scindează sub acţiunea diverşilor reactanţi.

1. *Interacţiunea cu baze alcaline.* La tratarea derivaţilor halogenaţi cu soluţii apoase de baze alcaline se obţin alcooli, de exemplu:



În molecula halogenoalcanilor atomii de halogen manifestă efect inductiv negativ *-I*.

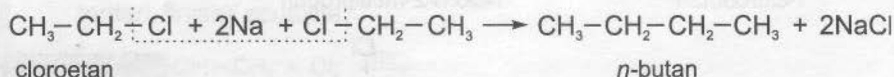


$$CH_3-CH_2-Cl + KOH \xrightarrow[-KCl]{apă} CH_3-CH_2-OH$$

cloroetan → etanol

Metoda respectivă de obținere a alcoolilor este o *reacție de substituție* a atomului de halogen prin grupa hidroxil OH.

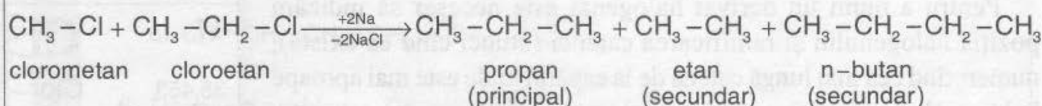
2. *Interacțiunea cu sodiu metalic.* Reacția derivaților monohalogenați cu sodiul metalic (numită și *reacția Würtz*) este un procedeu de sinteză a hidrocarburilor cu catena carbonică mai mare comparativ cu cea inițială. Aici sînt posibile 2 variante. Dacă la reacția Würtz participă doar o monohalogenură de alchil, produsul reacției este un alcan cu catena dublată. De exemplu, din cloroetan se formează *n*-butan:



$$CH_3-CH_2-Cl + 2Na + Cl-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 2NaCl$$

cloroetan → *n*-butan

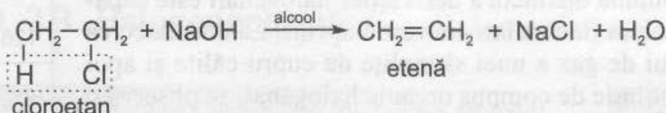
Dacă la reacție se ia un amestec de 2 halogenuri, se formează un produs principal (ca sumă a catenelor celor 2 halogenuri) și doi produși secundari (în urma dublării catenei de la fiecare halogenură inițială). De exemplu:



$$CH_3-Cl + CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow[-2NaCl]{+2Na} CH_3-CH_2-CH_3 + CH_3-CH_3 + CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

clorometan, cloroetan → propan (principal), etan (secundar), n-butan (secundar)

3. *Dehidrohalogenarea.* La tratarea derivaților halogenați cu soluție apoasă de alcalii se obțin alcooli. În cazul în care reacția este efectuată în soluție alcoolică de alcalii, are loc eliminarea unei molecule de hidrohalogenură, formîndu-se hidrocarburi nesaturate (*alchene*), de exemplu:



$$CH_2(H)-CH_2(Cl) + NaOH \xrightarrow{alcool} CH_2=CH_2 + NaCl + H_2O$$

cloroetan → etenă

Obținerea și utilizarea derivaților halogenați. Studiind alcanii, am însușit una dintre metodele de sinteză a halogenoalcanilor în baza clorurării metanului. Există și alte metode, care folosesc ca materie primă alchene, alcooli, compuși carbonilici ș.a. Ele vor fi studiate la temele respective.

Clorurile inferioare CH_2Cl_2, $CHCl_3$, $ClCH_2-CH_2Cl$ sînt utilizate ca dizolvanți. Cloroetanul manifestă proprietăți de anestezic. Iodoformul CHI_3 este un antiseptic utilizat, cu precădere, în medicina veterinară. Compusul CF_2Cl_2 servește ca freon (agent frigorific).

Majoritatea compușilor halogenați sînt folosiți în calitate de produși intermediari în sinteza altor clase de compuși.



Se știe că hemoglobina este transportorul oxigenului în organism. O dată cu apariția bolilor de sînge, s-a pus problema înlocuirii hemoglobinei cu un component sintetic. În baza experiențelor efectuate recent asupra șobolanilor, s-a stabilit compatibilitatea cu organismul animal a produsului PFBO (perfluorobromooctan), $CF_3-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-Br$, care este chimic inactiv, fiind un excelent dizolvant al oxigenului. Aceasta a permis a obține emulsii în bază de PFBO, care înlocuiesc sîngele în organism.

Evaluare

Explicați

1. Scrieți formulele de structură pentru următorii derivați halogenați: a) cloroetan; b) 1,2-dicloroetan; c) bromoetan; d) 1,1-dicloropropan; e) fluoroetan; f) triclorometan; g) 1,3-dicloropropan; h) 2-metil-2-iodobutan; i) clorometan; î) 1-cloropropan.
2. Examinați *tabelul*.2.2. Explicați ordinea de creștere a temperaturilor de fierbere a halogenoalcanilor: a) pe orizontală; b) pe verticală.

Tabelul 2.2. **Punctele de fierbere ale unor halogenoalcani**

Clorura de alchil	t_f°C	Bromura de alchil	t_f°C	Iodura de alchil	t_f°C
CH_3Cl clorometan	−23,7	CH_3Br bromometan	3,5	CH_3I iodometan	42,5
C_2H_5Cl cloroetan	12,4	C_2H_5Br bromoetan	38,4	C_2H_5I iodoetan	72,3
C_3H_7Cl 1-cloropropan	46,6	C_3H_7Br 1-bromopropan	71	C_3H_7I 1-iodopropan	102,5
C_4H_9Cl 1-clorobutan	78,5	C_4H_9Br 1-bromobutan	101,6	C_4H_9I 1-iodobutan	130,4

3. Două eprubete fără etichete conțin hexan și 1,2-dicloroetan. Ambele substanțe sînt lichide incolore. Cum poate fi determinat experimental conținutul fiecărei eprubete?
4. Scrieți ecuația reacției 2-bromopropanului cu:
   a) Na; b) NaOH în apă; c) KOH în alcool.
5. Amestecul de clorometan și 2-cloropropan a fost încălzit cu sodiu metalic. Scrieți și numiți produsul principal și produșii secundari în această reacție.

Rezolvați

6. Ce volum de etenă se obține la dehidrobromurarea a 10,9 g de bromoetan, dacă randamentul reacției este de 80% față de cel teoretic?
7. La clorurarea metanului se formează un amestec de produși *mono-*, *di-*, *tri-* și tetraclorurați. Calculați volumul metanului consumat la obținerea unui amestec ce conține cei patru produși în raport molar de 1:1:2:4. Cum pot fi separați acești produși?

Să reținem!

➢ Halogenoalcani sînt compușii ce conțin în moleculă atomi de halogen legați de rest alchil.
➢ Ei se obțin la halogenarea hidrocarburilor saturate sau nesaturate.
➢ Halogenoalcanii participă la reacții de hidroliză, dehidrohalogenare, la reacția Würtz (cu Na).

2.4. Cicloalcanii (Hidrocarburile saturate ciclice)

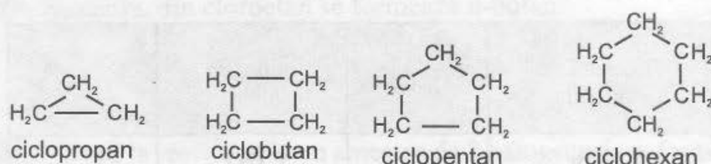


Hidrocarburile ciclice, moleculele cărora conțin doar atomi de carbon hibridizați sp^3, se numesc *cicloalcani*. Formula generală a cicloalcanilor este C_nH_{2n}.

Noțiuni-cheie

Cicloalcani
Izomerie de: ciclu, de catenă, de poziție, cis-trans, de funcțiune
Cicluri tensionate

Structura, nomenclatura. Cei mai simpli reprezentanți ai cicloalcanilor sînt:



Denumirea hidrocarburilor saturate ciclice este alcătuită din cuvîntul *ciclo,* urmat de numele alcanului cu același număr de atomi de carbon.

Izomeria. Cicloalcanii se caracterizează prin mai multe tipuri de izomerie. Numărul izomerilor este în funcție de:

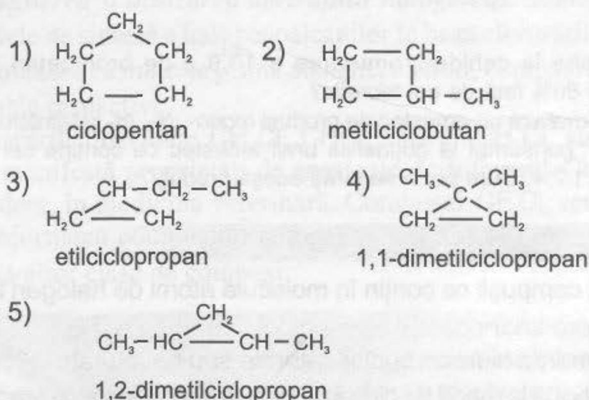
✧ mărimea ciclului (*izomerie de ciclu*);

✧ aranjarea reciprocă a grupelor alchil legate de ciclu (*izomerie de poziție*);

✧ ramificarea catenei laterale a grupei alchil legate de ciclu (*izomerie de catenă*).

Cicloalcanii sînt *izomeri de funcțiune* cu alchenele, care au aceeași formulă generală C_nH_{2n}.

Pentru formula moleculară C_5H_{10} sînt posibili următorii izomeri cicloalcanici:



Sarcini imediate

Specificați tipul izomeriei, la care sînt referite perechile de izomeri cicloalcanici C_5H_{10}:
a) 1) și 2)
b) 4) și 5)

La examinarea modelelor *bilă-ax* ale moleculelor de 1,2-dimetilciclopropan (*fig.* 2.6), se observă 2 variante de aranjare în spațiu a grupelor metil CH_3 : de aceeași parte a planului ciclului (aranjare *cis*) și de părți diferite (aranjare *trans*):

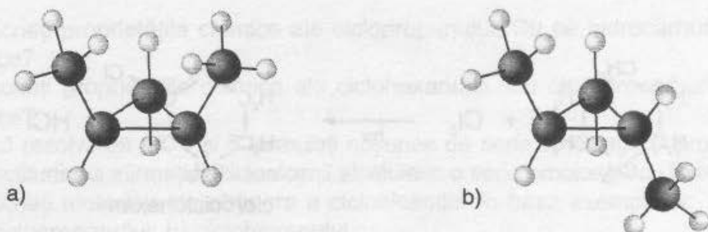


Fig.2.6 Modele *bilă-ax* ale moleculelor de: *cis-* (a) şi *trans*-1,2-dimetilciclopropan (b)



Existenţa izomerilor spaţiali *cis-trans* este legată de prezenţa unui *fragment rigid* de legătură carbon–carbon, în jurul căruia este imposibilă rotaţia liberă (caracteristică pentru legătura unitară). Fragmentul rigid se realizează în cadrul legăturii duble C = C sau al legăturii unitare C–C, cuprinse în cicluri relativ mici.

Astfel, luînd în calcul şi izomeria spaţială *cis-trans*, conchidem că pentru formula moleculară C_5H_{10} există 6 izomeri cicloalcanici.

Proprietăţile chimice. După proprietăţile lor chimice, hidrocarburile saturate ciclice pot fi divizate în două grupe:

I - C_3H_6 şi C_4H_8 (se comportă ca hidrocarburile nesaturate);

II - C_5H_{10} şi următoarele (se comportă ca alcanii).

Pentru a înţelege cauza acestei divizări, să examinăm structura lor. Ciclul din trei atomi de carbon al moleculei de C_3H_6 este încordat (tensionat), deoarece la crearea legăturilor carbon–carbon orbitalii hibridizaţi sp^3 sînt nevoiţi să se întrepătrundă cu devierea de la unghiul de 109°28′ spre 60° (valoarea unghiului în triunghiul echilateral). În asemenea caz, şi gradul de întrepătrundere a orbitalilor este mai mic (*fig.* 2.7). Astfel, în molecula de ciclopropan legătura chimică C–C este slabă şi uşor scindează. De asemenea, este tensionat şi relativ instabil ciclul moleculei de ciclobutan C_4H_8. Aceste două cicluri scindează sub acţiunea reactanţilor (H_2, Br_2, HCl) cu formarea compuşilor neciclici saturaţi:

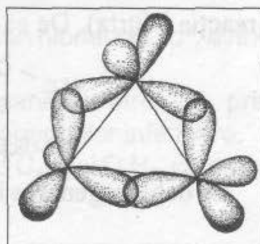
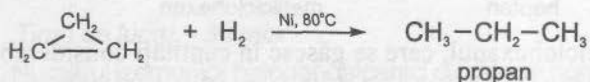


Fig.2.7. Orbitalii atomilor C_{sp^3} în molecula de ciclopropan

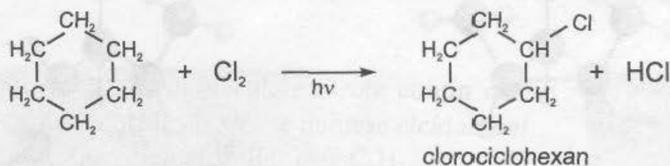




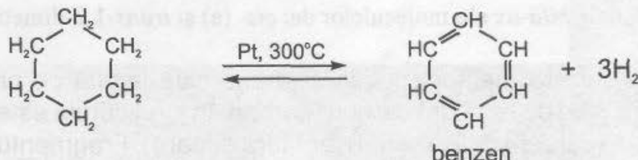


Următoarele cicluri, începînd cu C_5H_{10}, sînt lipsite de tensiune, deoarece au unghiurile dintre legăturile C – C apropiate de valoarea normală 109°28. Cicloalcanii respectivi sînt stabili şi manifestă aceleaşi proprietăţi chimice ca şi alcanii corespunzători. Ei participă la reacţii de substituţie, eliminare, oxidare:

a) *Clorurare:*



b) *Dehidrogenare:*



Reacția de eliminare a hidrogenului cu formare de benzen este reversibilă; la hidrogenare benzenul se transformă în ciclohexan. Benzenul face parte din arene (vezi *pag.69*).

c) *Ardere.* Fiind component al petrolului, ciclohexanul arde cu degajare de căldură:



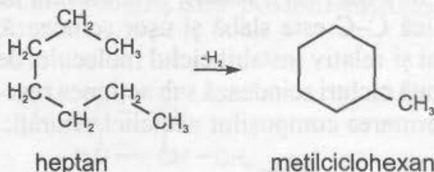
$$C_6H_{12} + 9\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + Q$$

ciclohexan

Obținerea și utilizarea. Cicloalcanii stabili se extrag din unele varietăți de petrol. Pe cale chimică cicloalcanii inferiori se obțin prin încălzirea dihalogenurilor cu sodiu metalic (reacția Würtz). De exemplu:



La dehidrogenarea hexanului sau a heptanului se obțin cicloalcanii corespunzători:



Ciclohexanul și metilciclohexanul, care se găsesc în cantități considerabile în petrol, prin dehidrogenare se transformă în benzen și toluen (procedeu de aromatizare a petrolului, vezi *pag.81*). Aceștia au o utilizare vastă la sinteza coloranților, preparatelor farmaceutice, explozivilor etc. Ciclopropanul posedă proprietăți de anestezic.

Evaluare

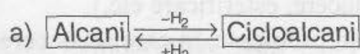
Răspundeți

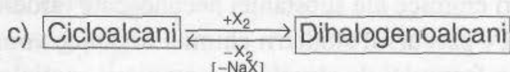
1. Care hidrocarburi se numesc cicloalcani?
2. În multe manuale cicloalcanii sînt numiți și *cicloparafine*. În ce măsură această denumire reflectă realitatea?
3. Enumerați tipurile de izomerie caracteristice cicloalcanilor. Pentru fiecare tip scrieți și numiți cîte 2 izomeri cicloalcanici.

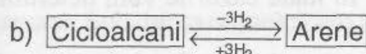
4. Descrieți proprietățile chimice ale ciclopropanului. Cu ce hidrocarburi se aseamănă el? De ce?
5. Descrieți proprietățile chimice ale ciclohexanului. Cu ce hidrocarburi se aseamănă el? De ce?
6. După rezolvarea ex. 4 și 5 formulați noțiunea de *serie omoloagă* și pronunțați-vă privitor la corectitudinea afirmației: cicloalcanii alcătuiesc o serie omoloagă cu formula generală C_nH_{2n}.
7. Descrieți metodele de obținere a cicloalcanilor în baza exemplelor: a) ciclopropanului; b) ciclohexanului.

Explicați

8. Exemplificați legătura genetică:

a) 

c) 

b) 

Rezolvați

9. Determinați volumul aerului consumat la arderea amestecului de ciclopentan și ciclohexan ce se află în raport: a) molar de 1:2; b) de mase (g) 35:42.

Să reținem!

- Cicloalcanii sînt hidrocarburi ciclice, cu atomi de carbon hibridizați sp^3, avînd formula generală C_nH_{2n}.
- Ei se obțin prin eliminare din produșii de prelucrare a petrolului, prin dehidrogenarea alcanilor sau tratarea cu Na a dihalogenurilor inferioare.
- Cicloalcanii manifestă proprietăți de alcani, exceptînd C_3H_6 și C_4H_8, care dau reacții de adiție cu scindarea ciclului.

Test

de evaluare sumativă la temele: *Halogenoalcanii* și *Cicloalcanii*

Timp de lucru – 30 min.

1. Numărul izomerilor halogenoalcanici cu catena normală, avînd formula moleculară $C_5H_{11}Br$, este: a) 2; b) 3; c) 4, d) 5.
2. Scrieți formulele de structură pentru: a) 2-cloro-2,3-dimetilpentan; b) 1,3-dibromobutan; c) metilciclopentan; d) trans-1,2-dimetilciclopropan.
3. La interacțiunea sodiului cu 1,3-dibromobutan se formează: a) ciclobutan; b) ciclopentan; c) metilciclopropan; d) nici un răspuns corect.
4. Realizați transformările și indicați condițiile de efectuare a lor:

$$CH_4 \xrightarrow{1} CH_3Cl \xrightarrow{2} C_2H_6 \xrightarrow{3} C_2H_4 \xrightarrow{4} C_2H_6 \xrightarrow{5} CO_2$$

5. Cicloalcanul cu densitatea vaporilor săi față de azot egală cu 3 este: a) C_3H_6; b) C_4H_8; c) C_5H_{10}; d) C_6H_{12}
6. *Rezolvați problema.* Ce volum de aer se consumă la arderea ciclohexanului cu masa 8,92 g, ce conține 5% impurități mecanice necombustibile?

Probleme de calcul

Determinarea formulei moleculare a compusului organic

Formulele moleculare ale substanţelor pot fi determinate pornind de la anumite condiţii ale problemei. De cele mai multe ori sînt date părţile de masă ale unor elemente constitutive şi densitatea relativă a vaporilor substanţei necunoscute (faţă de aer, oxigen, hidrogen, azot, metan) sau clasa de compuşi (seria de hidrocarburi) din care face parte această substanţă. Există şi probleme în care calculele se efectuează în baza datelor ce redau anumite transformări chimice ale substanţei necunoscute (ardere, reducere, esterificare etc.).

Pe parcursul studierii chimiei organice vom întîlni probleme, în care se va cere stabilirea formulei de structură, a aranjării spaţiale ş.a. În toate cazurile vom determina mai întîi formula moleculară.

Formula moleculară a substanţei redă conţinutul real calitativ şi cantitativ în elementele constitutive, de exemplu: $CH_4, C_3H_6, C_2H_6O, C_2H_4O_2$. Formula moleculară poate fi stabilită prin intermediul formulei brute.

Formula brută reprezintă raportul numeric minimal dintre atomii moleculei, de exemplu, pentru substanţele C_3H_6 şi $C_2H_4O_2$ formulele brute sînt CH_2 şi, respectiv, CH_2O.

I. Stabilirea formulelor brută şi moleculară după părţile de masă ale elementelor

Problema 1. O substanţă organică conţine în moleculă 82,76% de carbon şi 17,24% de hidrogen. Determinaţi formulele brută şi moleculară ale acestei substanţe, dacă densitatea vaporilor ei faţă de aer este egală cu 2.

Se dă:

$\omega(C) = 82{,}76\%$

$\omega(H) = 17{,}24\%$

$D_{aer} = 2{,}0$

Formula brută şi cea moleculară – ?

Rezolvare

1) Verificăm compoziţia calitativă a substanţei:

$$\omega(C) + \omega(H) = 82{,}76\% + 17{,}24\% = 100\%$$

Deci substanţa nu conţine alte elemente. Formula ei o însemnăm prin C_xH_y.

2) Determinăm cantitatea de substanţă de carbon şi hidrogen. (Luăm pentru calcule o probă de compus organic cu masa de 100 g, ceea ce permite să transformăm partea de masă (ω %) în masă (g) de carbon sau hidrogen:

$$\nu(C) = \frac{m(C)}{M_r(C)} = \frac{82{,}76\ g}{12\ g/mol} = 6{,}9\ mol$$

$$\nu(H) = \frac{m(H)}{M_2(H)} = \frac{17{,}24}{1\ g/mol} = 17{,}24\ mol$$

Remarcă

Dacă suma părţilor de masă ale elementelor nu constituie 100%, rezultă că substanţa mai conţine oxigen.

capitolul 2

3) Calculăm raportul minimal cantitativ al elementelor în formula C_xH_y (formula brută):

$$\nu(C) : \nu(H) = 6{,}9\ mol : 17{,}24\ mol = 1 : 2{,}5 \text{ sau } 2 : 5$$

Formula brută este C_2H_5, iar formula moleculară – $(C_2H_5)_n$, unde *n* este gradul de multiplicare.

4) Stabilim formula moleculară cu ajutorul masei moleculare, pe care o determinăm din relația:

$$M(C_xH_y) = M_r(aer) \cdot D_{aer} = 29 \cdot 2 = 58$$

$$M(C_xC_y) = M(C_2H_5)_n;\ 58 = (2 \cdot 12 + 5 \cdot 1)n = 29n$$

$$n = 58 : 29 = 2$$

Deci formula moleculară este $(C_2H_5)_2 = C_4H_{10}$

Răspuns: Substanța organică are formula brută C_2H_5 și formula moleculară C_4H_{10}.

II. Stabilirea formulei moleculare după densitatea relativă și seria de hidrocarburi sau clasa de compuși la care aparține

Problema 2. Densitatea relativă a vaporilor unui alcan față de hidrogen este egală cu 64. Determinați formula lui moleculară.

Se dă:

$D_{H_2}(alcan) = 64$

Formula moleculară – ?

Rezolvare

Substanța face parte din seria alcanilor, deci se înscrie în formula generală C_nH_{2n+2}.

1) Stabilim masa moleculară relativă a alcanului din relația:

$$M_r(C_nH_{2n+2}) = M_r(H_2) \cdot D_{H_2} = 2 \cdot 64 = 128$$

2) Determinăm valoarea lui *n*:

$$M_r(C_nH_{2n+2}) = 12n + 2n + 2 = 14n + 2 = 128$$

$$n = 9;\ C_nH_{2n+2} = C_9H_{20}$$

Răspuns: Formula moleculară a alcanului este C_9H_{20}.

Probleme pentru rezolvare

1. Determinați formula brută a substanțelor organice, compoziția cărora se exprimă prin următoarele rapoarte de masă:
   a) $C:H = 12:1$; c) $C:H:O = 6:1:8$;
   b) $C:H:N = 6:2:7$; d) $C:H:N:O = 3:1:7:4$.
2. Stabiliți formula brută a următoarelor substanțe:
   a) etan; c) ciclohexan; e) etilenă; g) acid acetic;
   b) butan; d) acetilenă; f) dicloroetan; h) alcool etilic.
3. Calculați formula brută a compușilor organici cu următoarele părți de masă ale elementelor constitutive (ω):

a) C – 85,7%; H – 14,3%;
b) C – 40%; H – 6,7%;
c) C – 24,75%; H – 2,06%; Cl – 73,2%.
d) C – 92,2% în hidrocarbură;
e) C – 60%; H – 5%; N – 35%.

4. O hidrocarbură conține 82,76% C. Densitatea vaporilor ei față de azot este 2. Determinați formula moleculară a hidrocarburii.
5. Stabiliți formula moleculară a următoarelor substanțe:
a) dicloroalcan ce conține 55,6% de clor;
b) monobromoalcan ce conține 58,4% de brom;
c) acid monocarboxilic saturat $C_nH_{2n}O_2$ ce conține 31,4% de oxigen.
Pentru cazurile a) şi b) scrieți formulele de structură ale izomerilor posibili.
6. Un alcan are densitatea vaporilor după hidrogen egală cu 29. Care este formula lui moleculară?
7. Calculați părțile de masă ale elementelor constitutive în următoarele substanțe:
a) metan; c) etenă; e) benzen;
b) propan; d) acetilenă; f) etanol.

Comparați valoarea părții de masă a carbonului față de hidrogen (şi oxigen), spuneți cum va arde fiecare substanță (cu flacără fumegîndă sau luminoasă).

III. Determinarea formulei moleculare după produşii de ardere

Compuşii organici, care conțin în moleculă atomi de carbon şi hidrogen (sau şi de oxigen), ard cu eliminare de CO_2 şi H_2O.

Problema 3. La arderea unei substanțe organice cu masa de 7,2 g s-au format 22 g de CO_2 şi 10,8 g de H_2O. Densitatea relativă a vaporilor acestei substanțe față de hidrogen este 36. Determinați formula moleculară.

Se dă:
m(subst.) = 7,2 g
$m(CO_2) = 22$ g
$m(H_2O) = 10,8$ g
D_{aer}(subst.) = 36

Formula moleculară – ?

Rezolvare

1) *Întrucît substanța dă la ardere* CO_2 *şi* H_2O, ea poate conține elementele C, H, O. Verificăm acest raționament: stabilim masele de carbon şi hidrogen din produşii de ardere şi le comparăm cu masa de substanță inițială:

$$m(C) = \frac{M_r(C) \cdot m(CO_2)}{m_r(CO_2)} = \frac{12 \cdot 22\ g}{44} = 6\ g(C)$$

$$m(H) = \frac{2 \cdot M_r(H) \cdot m(H_2O)}{M_r(H_2O)} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 10{,}8\ g}{18} = 2 \cdot 0{,}6\ g = 1{,}2\ g(H)$$

$$m(C) + m(H) = 6\ g + 1{,}2\ g = 7{,}2\ g$$

(7,2 g constituie masa substanței inițiale). Rezultă că substanța inițială conține doar atomi de carbon şi hidrogen.

2) Stabilim cantitățile de substanță de carbon şi hidrogen:

$$\nu(C) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{6\ g}{12\ g/mol} = 0{,}5\ mol$$

$$\nu(C)=\frac{m(H)}{M(H)}=\frac{1{,}2\ g}{1\ g/mol}=1{,}2\ mol$$

3) Determinăm formula moleculară, verificînd-o cu ajutorul masei moleculare:

$$\nu(C):\nu(H)=0{,}5:1{,}2=5:12$$

Hidrocarbura poate avea formula C_5H_{12}. Verificăm:

$$M_r(subst.)=M_r(H_2)\cdot D_{H_2}=2\cdot 36=72$$

$$M_r(C_5H_{12})=72$$

Răspuns: Formula moleculară a substanței este C_5H_{12}.

Problema 4. Să se determine formula moleculară a unei hidrocarburi etilenice (alchene), dacă la arderea ei se consumă oxigen în volum de 6 ori mai mare decît volumul vaporilor alchenei inițiale.

Remarcă: formula generală a alchenelor este C_nH_{2n}.

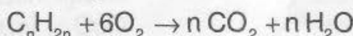
Se dă:

$V(O_2)=6\,V(C_nH_{2n})$

Formula moleculară – ?

Rezolvare

1) Pentru alchena C_nH_{2n}, scriem ecuația de ardere care să conțină de 6 ori mai multă cantitate de substanță de oxigen față de alchena inițială:



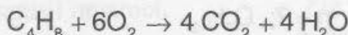
$$C_nH_{2n}+6O_2\rightarrow n\,CO_2+n\,H_2O$$

2) Egalăm cantitățile de substanță de oxigen în partea dreaptă și în cea stîngă:

$$\nu(O)_{st.}=6\cdot 2=12 \qquad \nu(O)_{dr.}=2n+n=3n$$

$$\nu(O)_{st.}=n\,(O)_{dr.}, \qquad 12=3\,n;\ n=4$$

Rezultă că alchena este C_4H_8. Ecuația reacției de ardere este:



$$C_4H_8+6O_2\rightarrow 4\,CO_2+4\,H_2O$$

Răspuns: Formula moleculară a alchenei este C_4H_8.

Problema 5. O hidrocarbură cu masa de 1,92 g a fost arsă, iar oxidul de carbon (IV) a fost barbotat prin apă de var. Sedimentul format avea după uscare masa de 14 g. Determinați formula moleculară a hidrocarburii.

Se dă:

$m(subst.)=1{,}92\ g$

$m(sedim.)=14\ g$

Formula moleculară – ?

Rezolvare

1) Stabilim cantitatea de substanță de carbonat de calciu (sedimentul format la barbotarea de CO_2) și, respectiv, cea de carbon:



$$CO_2+Ca(OH)_2=CaCO_3\downarrow+H_2O$$

$$\nu(CaCO_3)=\frac{m(CaCO_3)}{M_r(CaCO_3)}=\frac{14\ g}{100\ g/mol}=0{,}14\ mol$$

$$\nu(CaCO_3)=\nu(CO_2)=\nu(C)=0{,}14\ mol$$

2) Calculăm masa de carbon şi cea de hidrogen:

$$m(C) = \nu(C) \cdot M(C) = 0{,}14\ \text{mol} \cdot 12\ \text{g/mol} = 1{,}68\ \text{g}$$

$$m(H) = m(\text{subst.}) - m(C) = 1{,}92\ \text{g} - 1{,}68\ \text{g} = 0{,}24\ \text{g}$$

3) Determinăm cantitatea de substanță de hidrogen şi formula brută a hidrocarburii:

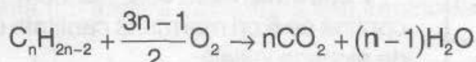
$$\nu(H) = \frac{m(H)}{M(H)} = \frac{0{,}24\ \text{g}}{1\ \text{g/mol}} = 0{,}24\ \text{mol}$$

$\nu(C) : \nu(H) = 0{,}14 : 0{,}24 = 14 : 24$ sau $7 : 12$.

Formula brută a hidrocarburii este C_7H_{12}. Ea se înscrie în formula generală C_nH_{2n-2}. Care este formula moleculară? Corespunde cu cea brută?

4) Calculăm masa moleculară a substanței inițiale, aplicînd următorul raționament: scriem ecuația reacției de ardere a hidrocarburii C_nH_{2n-2} şi stabilim cantitatea de substanță a ei.

$$\nu(C_nH_{2n-2}) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}92\ \text{g}}{14n-2} \qquad (1)$$



$$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O$$

De aici rezultă:

$$\nu(C_nH_{2n-2}) = \frac{1}{n} \cdot \nu(CO_2) = \frac{0{,}14\ \text{mol}}{n} \qquad (2)$$

Din ecuațiile (1) şi (2) obținem:

$$\nu(C_nH_{2n-2}) = \frac{1{,}92}{14n-2} = \frac{0{,}14}{n};\ 1{,}92n = 0{,}14(14n-2)$$

$$0{,}04n = 0{,}28;\ n = 7;\ C_7H_{12}$$

Aceste calcule demonstrează că formula brută este concomitent şi formulă moleculară.

Răspuns. Formula moleculară a hidrocarburii nesaturate este C_7H_{12}.

Probleme pentru rezolvare

1. Prin arderea unei hidrocarburi s-au format 5,28 g de CO_2 şi 2,16 g de H_2O. Densitatea vaporilor acestei hidrocarburi față de hidrogen este 42. Determinați formula ei moleculară.
2. O alchină formează prin ardere 2,64 g CO_2 şi 0,72 g H_2O. Calculați formula brută şi cea moleculară ale acestei alchine.
3. Substanța organică, ce are compoziția exprimată prin raportul de mase C:H:O egal cu 6:1:4, necesită 560 l. (c.n.) de aer pentru arderea unui mol. Stabiliți formula moleculară a substanței inițiale.

Lucrarea practică nr. 1

Studiați mai întîi *„Măsurile de precauție"* de la *pag.42*

Studiați mai întîi „Măsurile de precauție" de la pag.42

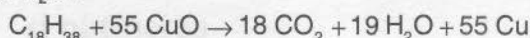
Identificarea carbonului, hidrogenului și a halogenilor în compușii organici

Utilaj: stativ metalic cu cleștar, bec de gaz sau spirtieră, sîrmuliță din cupru sub formă de spirală, 3 eprubete, dop cu tub de evacuare a gazelor, chibrituri.

Reactivi: vaselină sau parafină ($C_{18}H_{38}$), apă de var, oxid de cupru (II), sulfat de cupru anhidru, tetraclorometan sau o bucățică de policlorură de vinil.

1. *Identificarea carbonului și a hidrogenului*

Prezența carbonului și a hidrogenului în compușii organici este determinată după produșii de oxidare CO_2 și H_2O :



$$C_{18}H_{38} + 55\,CuO \rightarrow 18\,CO_2 + 19\,H_2O + 55\,Cu$$

Mersul lucrării. Într-o eprubetă uscată introduceți cca 0,5 g praf de oxid de cupru (II) și amestecați-l cu 3-4 picături de vaselină sau parafină mărunțită, apoi, mai sus, pe pereți, plasați puțin sulfat de cupru anhidru. Eprubeta o astupați cu ajutorul unui dop cu tub de evacuare a gazului și o prindeți cu cleștarul orizontal în stativ (*fig. 2.7*). Capătul tubului să fie introdus într-o eprubetă verticală cu cca 1 ml apă de var. Încălziți cu precauție fundul eprubetei orizontale. Urmăriți ce schimbări suferă apa de var, cum își modifică culoarea praful de CuO și cel de sulfat de cupru.

După tulburarea apei de var, încetați încălzirea și imediat scoateți din ea tubul de evacuare a gazelor.

Transcrieți pe caiete și completați tabelul de mai jos. Scrieți ecuațiile reacțiilor și concluzionați privitor la identificarea carbonului și hidrogenului în compușii organici.

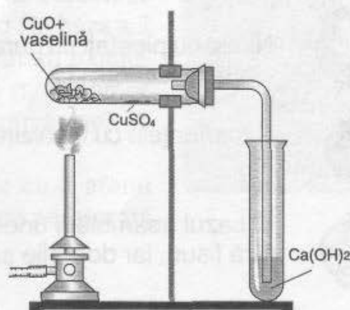


Fig.2.7. Identificarea carbonului și a hidrogenului în hidrocarburile saturate

2. *Identificarea clorului*

Prezența clorului în substanțele organice poate fi determinată cu ajutorul probei Beilstein.

Mersul lucrării. Încălziți pînă la roșu capătul spiralei din cupru. Răciți-o. Observați că aceasta se înnegrește (se acoperă cu CuO). Introduceți capătul spiralei într-o eprubetă cu CCl_4 sau frecați-l de bucata de policlorură de vinil, apoi țineți-l în partea de sus a flăcării. Ce observați? Vaporii volatili de clorură de cupru colorează flacăra în verde.

Proba Beilstein este sensibilă și permite a depista cantități infime de halogen.

Notați observațiile în tabel. Concluzionați.

Utilaj și reactivi	Modul de lucru	Observații	Concluzii. Ecuațiile reacțiilor

Răspundeți la întrebările:

1. Care sînt produșii de oxidare a hidrocarburilor și cum pot fi ei identificați?
2. Am putea folosi această metodă de identificare a carbonului și hidrogenului în cazul unor alte clase de compuși organici?
3. Care este esența probei Beilstein?

Măsuri de precauţie în lucrul cu substanţele organice

Atenţie !

Majoritatea substanţelor organice sînt inflamabile!



Experienţele sau lucrările practice le efectuaţi purtînd halate albe din bumbac (în buzunarul halatului să păstraţi o bucată de pînză naturală, o cutie cu chibrituri). Pentru a proteja masa de lucru, să aveţi o peliculă de polietenă cu dimensiunile de 60x60 cm.



Părul lung să fie strîns, pentru a nu se aprinde!



Substanţele chimice nu se încearcă la gust!



Nimic nu pipetaţi cu gura!



Experienţele cu încălzire necesită atenţie sporită!



În cazul asamblării unei instalaţii, verificaţi mai întîi ca vesela să fie curată, fără fisuri, iar dopurile să corespundă dimensiunilor.



Pentru experienţe se folosesc cantităţi mici de substanţe (pînă la 0,5 g de substanţe solide şi pînă la 1–2 ml de lichide).



În lichidele ce urmează a fi încălzite introduceţi 1–2 bucăţele de porţelan pentru fierberea lentă.



Înainte de a lua o substanţă dintr-un vas, citiţi atent eticheta de pe el.



Resturile de reactivi sau amestecurile reactante nu le aruncaţi în chiuvete, ci adunaţi-le în anumite vase la indicaţia profesorului.



La sfîrşitul lucrărilor spălaţi vesela, lăsaţi locul de lucru în ordine.

3. Hidrocarburile nesaturate

Hidrocarburile nesaturate conțin în moleculă una sau mai multe legături multiple (duble, triple). Cele mai simple hidrocarburi nesaturate sînt *alchenele*, *alcadienele*, *alchinele*.

Hidrocarburile ce conțin în moleculă o legătură dublă realizată între atomi de carbon hibridizați sp^2 se numesc *alchene*.

3.1. Alchenele. Caracteristica generală și obținerea

Cum se realizează legătura chimică între doi atomi de carbon aflați în starea de hibridizare sp^2?

În acest caz fiecare atom de carbon dispune de 3 orbitali hibridizați sp^2 și de un orbital liber p. Între cei doi atomi de carbon se formează o legătură dublă, alcătuită dintr-o legătură σ (în baza a 2 orbitali hibrizi sp^2) și o legătură π (în baza celor 2 orbitali p nehibridizați) (*fig.3.1*). Legătura π este mai slabă decît σ, deoarece suprafața de întrepătrundere a orbitalilor p este mai mică decît în cazul celor hibridizați.

Prezența legăturii duble presupune o nesaturație cu 2 atomi de hidrogen. Etanului C_2H_6 îi corespunde hidrocarbura nesaturată C_2H_4, numită *etenă* sau *etilenă*.

Noțiuni-cheie

Alchene
Hibridizare sp^2
Legătură dublă
Izomerie geometrică
Reacții de eliminare

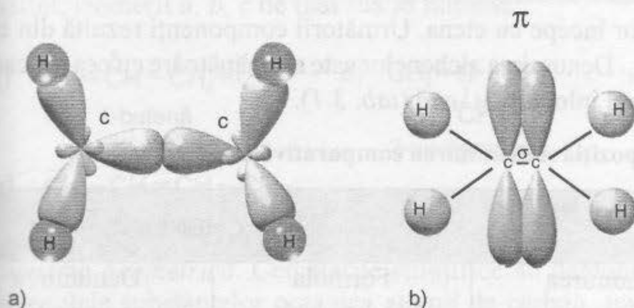
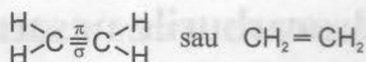


Fig.3.1. Întrepătrunderea orbitalilor și formarea legăturii duble în molecula de etenă: a) legăturile σ C—C și C—H ; b) legătura π

În molecula de etenă legăturile σ C—C și C—H se află într-un plan sub un unghi de 120° (360° : 3 = 120°), iar legătura π constituie o întrepătrundere a orbitalilor p deasupra și sub planul legăturilor σ. Pentru comoditate legătura π este scrisă deasupra legăturii σ C—C. Molecula de etenă, de exemplu, poate fi scrisă astfel:

Remarcă

Alchenele mai sînt numite *hidrocarburi etilenice* – după numele vechi al primului reprezentant din seria lor omoloagă (*etilenă*).



Legătura dublă este mai scurtă decît cea simplă: *l* (C=C)=0,134 nm.

În *figura. 3.2* sînt reprezentate pentru comparaţie modelele *bilă-ax* ale moleculelor de etan (a) şi etenă (b).

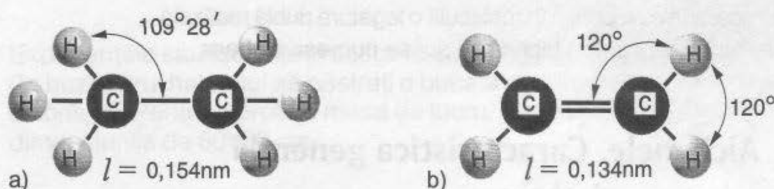


Fig.3.2. Modelele *bilă-ax* ale moleculelor de etan (a) şi etenă (b)

Seria omoloagă a alchenelor



La studierea alcanilor a fost menţionată existenţa unei legităţi foarte importante – fenomenul *omologiei*. După importanţa sa, seria omoloagă poate fi comparată cu *Sistemul periodic al elementelor*. Raţia omologică CH_2 permite să deducem existenţa, structura şi proprietăţile oricărei hidrocarburi, dacă sînt cunoscute caracteristicile primilor reprezentanţi ai seriei omoloage. Mai mult decît atît, s-a demonstrat că majoritatea claselor de compuşi organici pot fi structurate în serii omoloage. Astfel, numărul mare de substanţe organice, diverse după conţinut şi structură, este ordonat în serii omoloage, ceea ce facilitează studiul lor.

Seria omoloagă a alchenelor începe cu etena. Următorii componenţi rezultă din etenă prin suplimentarea cu raţia CH_2. Denumirea alchenelor este asemănătoare cu cea a alcanilor corespunzători, sufixul *-an* fiind înlocuit cu *-enă* (*tab. 3.1*).

Tabelul 3.1. **Compoziţia şi denumirea comparativă a alchenelor**

ALCANI		ALCHENE	
Formula moleculară	Denumirea compoziţiei	Formula moleculară	Denumirea compoziţiei
CH_4	**metan**	–	–
C_2H_6	**etan**	C_2H_4	**etenă**
C_3H_8	**propan**	C_3H_6	**propenă**
C_4H_{10}	**butan**	C_4H_8	**butenă**
C_5H_{12}	**pentan**	C_5H_{10}	**pentenă**
C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}	

Alchenele conţin cu 2 atomi de hidrogen mai puţin; lor le corespunde formula generală C_nH_{2n}, unde $n \geq 2$.

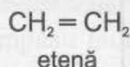


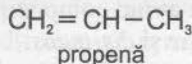
Hidrocarburile ce conțin în moleculă o legătură dublă și corespund formulei C_nH_{2n} se numesc *hidrocarburi etilenice* sau *alchene*.

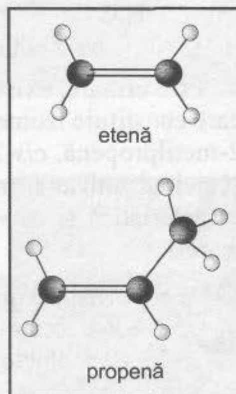
Formula generală a alchenelor este



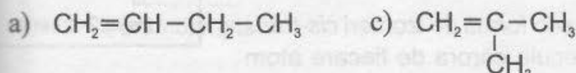
Structura, izomeria, nomenclatura. Formulele de structură ale etenei și propenei au o singură variantă de expunere:

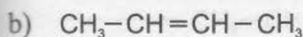






Pentru compoziția C_4H_8 există mai multe posibilități de aranjare a structurii: prin schimbarea locului legăturii duble (*izomerie de poziție*) și prin ramificarea catenei (*izomerie de catenă*):

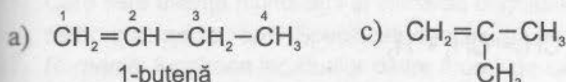


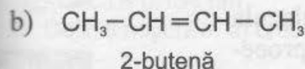


Pentru a denumi o alchenă, trebuie respectat următorul algoritm:

- se alege cea mai lungă catenă ce cuprinde și legătura dublă;
- se numerotează catena de la capătul care este mai aproape de legătura dublă;
- se denumește catena principală după numele compoziției alchenice (vezi *tab. 3.1*) cu același număr de atomi de carbon;
- se specifică grupele alchil legate de catena principală și cifrele atomilor corespunzători;
- se denumește alchena, indicîndu-se: locul și numele grupei alchil, locul legăturii duble și numele catenei principale.

Astfel, izomerii *a, b, c* de mai sus se numesc:

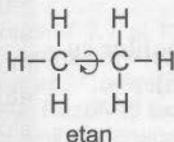


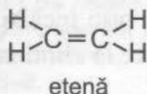


Remarcă

În molecula de propenă legătura dublă nu poate fi decît în poziția 1. De aceea nu se indică această cifră.

Izomeria geometrică. Cercetările științifice au demonstrat că în moleculele substanțelor organice atomii de carbon uniți prin legături unitare σ se află în rotație liberă unul față de celălalt. În etenă poziția spațială a celor 2 atomi de carbon este fixată prin legătura dublă. De exemplu:

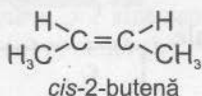




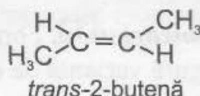
Cu trecerea la 2-butenă, se observă același fragment fixat ca și în molecula de etenă, dar în loc de un atom de hidrogen la fiecare

capitolul 3

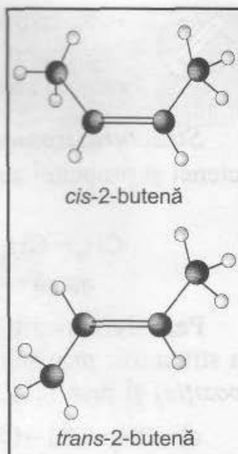
carbon fixat apare o grupă metil CH_3. Există două posibilităţi de aranjare spaţială a grupelor metil: *cis* – de aceeaşi parte şi *trans* – de părţi diferite:



cis-2-butenă



trans-2-butenă

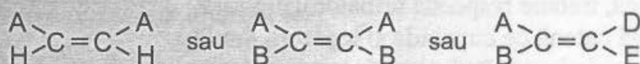

cis-2-butenă

trans-2-butenă

Prin urmare, există 4 izomeri alchenici avînd compoziţia C_4H_8, care constituie izomeri de catenă, de poziţie şi *cis-trans*: 1-butenă, 2-metilpropenă, *cis*-2-butenă şi *trans*-2-butenă. Să ne amintim că şi cicloalcanii au formula generală C_nH_{2n}. Deci pentru alchene este caracteristică şi *izomeria funcţională* (vezi *ex.* 13 de la sfîrşitul temei).



În aspect general, pot exista sub formă de izomeri *cis-trans* doar acele alchene, în molecula cărora de fiecare atom Csp^2 sînt legaţi substituenţi diferiţi. De exemplu:

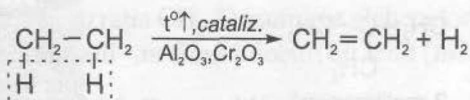


Pentru alchene sînt caracteristice următoarele tipuri de izomerie:
- de catenă
- de poziţie
- *cis-trans*
- funcţională

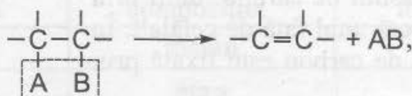
Obţinerea. Metodele de sinteză pot implica trei căi de obţinere a substanţelor: din surse naturale, prin sinteză industrială şi prin sinteză de laborator.

Alchenele nu se găsesc în natură în stare liberă. Ele pot fi obţinute doar prin transformări chimice.

1) *În industrie* alchenele se obţin prin cracarea (scindarea) alcanilor ce se găsesc în petrol (vezi prelucrarea petrolului, *pag.81*) şi la dehidrogenarea catalitică a alcanilor inferiori.

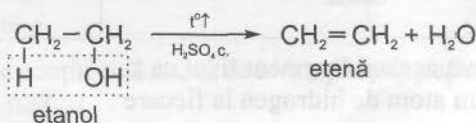


Astfel, eliminarea a doi atomi vecini de hidrogen din molecula saturată contribuie la formarea legăturii duble. Asemenea procedeu de creare a legăturii duble prin eliminare poate fi aplicat şi în cazul unor *derivaţi* ai alcanilor. Forma generală a ecuaţiei este:



unde AB=HOH, HBr, HCl, Br_2, Cl_2 ş.a.

2) *În laborator* alchenele se obţin prin încălzirea alcoolilor cu agenţi de *deshidratare* (care contribuie la eliminarea apei):



Remarcă

Derivat al alcanului este ceea ce rezultă din înlocuirea unui sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula de alcan cu atomi sau grupe de atomi (numite *grupe funcţionale*), cum ar fi: halogenul, OH, NO_2, NH_2, COOH etc.

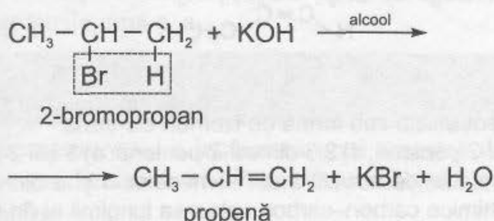


Deshidratarea alcoolului etilic este o reacție nerentabilă. În industrie se aplică reacția inversă: din etena ieftină (obținută la dehidrogenarea etanului) se produce în cantități mari alcool etilic tehnic.
În laborator, de obicei, se păstrează și se lucrează cu reagenții lichizi sau solizi, fiindcă cei gazoși sînt periculoși și nu se găsesc. De aceea, pentru a obține cantități mici de etenă și a studia proprietățile ei, folosim alcoolul etilic, fără a ține cont de rentabilitatea reacției de deshidratare.

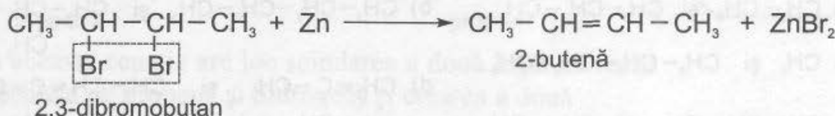
3) Compușii monohalogenați elimină o moleculă de hidracid cînd sînt tratați la cald cu soluții de baze tari în alcool:

AMINTIȚI-VĂ

Dacă bromoalcanul este tratat cu soluție apoasă de baze alcaline, are loc substituția halogenului prin OH, obținîndu-se alcool.



4) Derivații dihalogenați vicinali se transformă în alchene la tratarea cu zinc în alcool:



Evaluare

Răspundeți

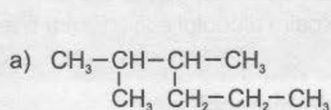
1. Care este esența hibridizării și valoarea unghiurilor dintre orbitalii hibridizați ai atomului de carbon: a) sp^3; b) sp^2? Specificați deosebirea dintre legăturile π și σ.
   Remarcă: lungimea legăturilor dintre atomii de carbon este:
   l(C–C) = 0,154 nm (nanometri)
   l(C=C) = 0,134 nm
2. Definiți noțiunile: a) omologie; b) izomerie.

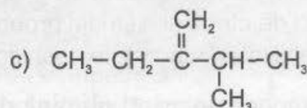
Explicați

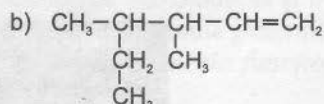
3. Desenați pe caiete modelele *bilă-ax* ale moleculelor de: a) metan; b) etan; c) ciclopropan; d) butan; e) etenă; f) propenă; g) 1-butenă; h) trans-2-butenă. Indicați, subliniind cu o linie, sectoarele fixate, unde nu se produce rotația liberă în jurul legăturii chimice carbon–carbon.
4. Cîți atomi de carbon hibridizați sp^3 și cîți sp^2 conțin moleculele de: a) etenă; b) propenă; c) 1-butenă?
5. Examinați *tabelul 3.1* și transcrieți-l pe caiete. În coloana alcanilor scrieți formulele moleculare pentru următoarele 5 componente, care se numesc *hexan, heptan, octan, nonan* și *decan*. Completați în mod corespunzător coloana alchenelor. Denumiți componentele. Rezolvați exercițiile 6–8.
6. Comparați alcanii și alchenele. Scrieți ecuația ce relevă legătura genetică dintre ele: a) în baza exemplului etan–etenă; b) în formă generală.
7. Se dau formulele moleculare: a) C_5H_{12}; b) C_4H_8; c) C_5H_{10}.
   Scrieți pentru ele formulele de structură ale oricăror doi omologi și doi izomeri.
8. Scrieți izomerii alchenici cu formula moleculară C_5H_{10} (6 izomeri).

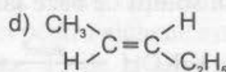
9. Scrieţi formulele de structură ale alchenelor :
a) 2,3-dimetil-2-butenă; b) 2-metil-1-butenă; c) *cis*-2-pentenă; d) 3-etil-2-pentenă;
e) 2,3,3,4-tetrametil-1-hexenă.
Indicaţi tipul hibridizării deasupra fiecărui atom de carbon.

10. Numiţi următoarele hidrocarburi:

a) 

c) 

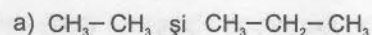
b) 

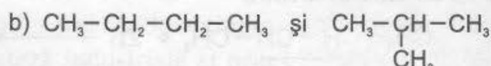
d) 

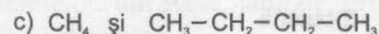
11. Care dintre hidrocarburile indicate pot exista sub formă de izomeri *cis-trans*:
a) 1-pentenă; b) 2-pentenă; c) 2-metil-2-pentenă; d) 2,3-dimetil-2-pentenă; e) 3-etil-2-pentenă.

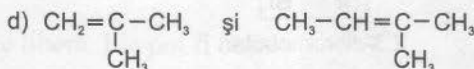
12. Citiţi remarca din *ex.* 1. Scrieţi formulele de structură ale alchenelor *d* şi *e* din *ex.* 11 şi indicaţi deasupra fiecărei legături chimice carbon–carbon valoarea lungimii ei (în nm).

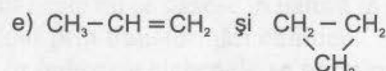
13. Specificaţi relaţia (de omologi, de izomeri de catenă sau de poziţie, sau funcţionali) în care se află perechile de hidrocarburi:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

14. Scrieţi şi numiţi izomerii alchenici neramificaţi cu formula moleculară C_6H_{12} (5 izomeri).

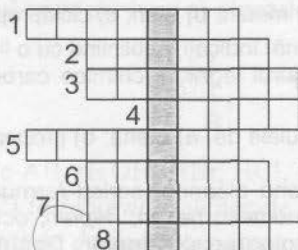
15. Enumeraţi metodele de sinteză a alchenelor. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a propenei. La ce tip de reacţii ele pot fi atribuite?

16. Arătaţi schema formării legăturii π în reacţia de dehidrogenare a propanului.

17. Care sînt condiţiile dehidrohalogenării? Scrieţi ecuaţia reacţiei de dehidrohalogenare în baza exemplelor: a) 1-bromopropanului; b) 2-cloropropanului; c) 2-bromobutanului.

Activitate în grup

18. Completaţi careurile şi veţi obţine pe verticală denumirea unui fenomen din chimia organică:



1 şi 2. Proprietăţi ale substanţelor (în general).
3. Primul omolog al etenei.
4. Hidrocarbură saturată.
5. Denumirea hidrocarburilor cu o legătură dublă.
6. Elementul de bază al compuşilor organici.
7. La întrepătrunderea lor se formează legături chimice.
8. Grup mare de omologi.

capitolul 3

3.2. Proprietăţile alchenelor şi utilizarea lor

Noţiuni-cheie

Adiţie
Hidrogenare
Halogenare
Hidrohalogenare
Hidratare
Oxidare
Polimerizare

Proprietăţile fizice. Hidrocarburile etilenice inferioare etena, propena şi izomerii butenici sînt substanţe gazoase. Alchenele cuprinse în intervalul de la pentene C_5H_{10} pînă la octadecene $C_{18}H_{36}$ sînt lichide, iar următoarele solide. Toate alchenele sînt insolubile în apă şi relativ solubile în dizolvanţi organici nepolari.

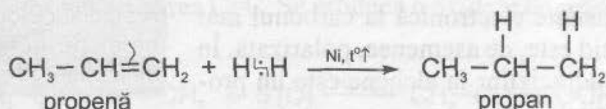
Proprietăţile chimice. Comportamentul chimic al alchenelor este determinat de prezenţa legăturii π, care uşor scindează sub acţiunea diferiţilor reagenţi, cum sînt hidrogenul, halogenii, hidrohalogenurile, apa ş. a.

Reacţiile caracteristice alchenelor sînt reacţii de adiţie la legătura dublă.

Sarcini imediate

Stabiliţi care dintre alchenele gazoase sînt mai uşoare decît aerul.

a) *Hidrogenarea.* La încălzirea unui amestec de alchenă şi hidrogen pe catalizator de Ni, Pt sau Pd se obţine alcanul respectiv. De exemplu:

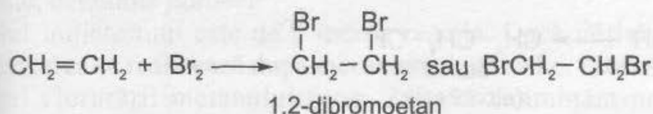


În această ecuaţie are loc scindarea a două legături vechi (din moleculele de propenă şi hidrogen) şi crearea a două legături noi în produsul reacţiei.

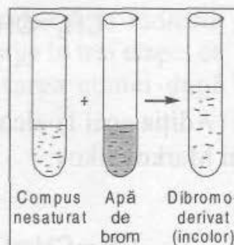


Ecuaţia de hidrogenare ilustrează intenţia de a obţine o substanţă ieftină, accesibilă (propanul) din una mai costisitoare (propena). Transformarea nemijlocită a alchenelor în alcani este nerentabilă, dar studiem această reacţie, deoarece procesul de adiţie a hidrogenului la legătura dublă este aplicat în alte cazuri, de exemplu, la producerea industrială a margarinei prin hidrogenarea uleiurilor alimentare, ce conţin legături duble în moleculă.

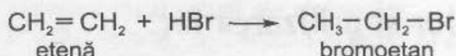
b) *Halogenarea.* La barbotarea etenei printr-o soluţie roşiatică de apă de brom, se observă o decolorare rapidă. Se formează o dibromură vicinală (*vicinal* – vecin):



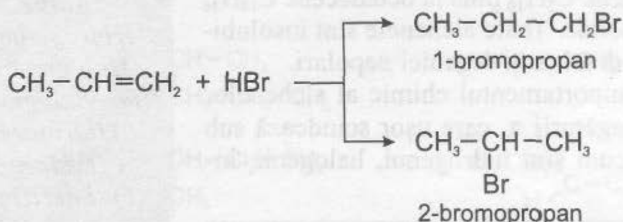
Această reacţie serveşte la identificarea compuşilor nesaturaţi, inclusiv a etenei şi a omologilor ei.



c) *Hidrohalogenarea.* Adiţia hidracizilor HX (X-halogen) la alchene dă halogenoalcani:



În cazul alchenelor nesimetrice, adiția hidracizilor poate da doi produși, de exemplu:

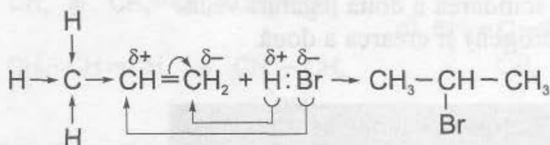




Vladimir Vasilievici Markovnikov
(1838–1904)

Chimist rus. A dezvoltat teoria structurii chimice, explicînd influența reciprocă a atomilor în moleculă. A studiat cicloparafinele, pe care le-a descoperit în petrol.

În realitate, adiția HX la alchene decurge conform regulii lui Markovnikov: *hidrogenul se leagă de atomul de carbon mai hidrogenat*. Această orientare se datorește efectului inductiv pozitiv *+I* al grupei metil, care, fiind preluat de cel de conjugare (vezi efectele *I* și *M* la *pag.12*), contribuie la polarizarea legăturii duble prin crearea unui exces de densitate electronică la carbonul mai hidrogenat. Molecula de hidracid este, de asemenea, polarizată. În consecință, adiția obișnuită a hidracizilor la alchene este un proces ionic ce decurge în mod dirijat:

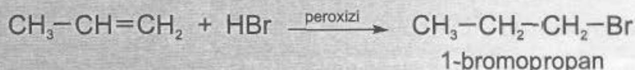


Regula lui Markovnikov:

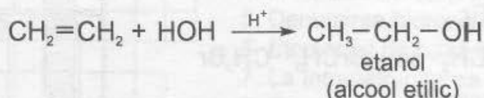
În reacția hidracizilor cu alchenele nesimetrice, protonul se leagă de atomul de carbon mai hidrogenat.



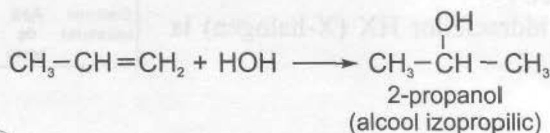
Adiția bromurii de hidrogen la alchenele nesimetrice în prezența peroxizilor este un proces radicalic și decurge contrar regulii lui Markovnikov. Acest proces este numit *efectul Karasch*, fiind valabil doar pentru HBr:



d) Adiția apei. Reacția de adiție a apei la etenă cu formarea alcoolului etilic are importanță industrială. Ea decurge în prezența catalizatorilor acizi (H_2SO_4, H_3PO_4):

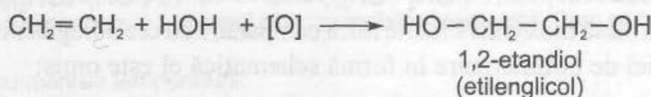


Adiția apei la alchenele nesimetrice se desfășoară după regula lui Markovnikov:



e) Oxidarea. În funcţie de condiţii, în urma oxidării alchenelor se obţin alcooli, acizi carboxilici, dioxid de carbon, cetone.

La barbotarea etenei prin soluţie violetă de permanganat de potasiu $KMnO_4$, aceasta se decolorează. În molecula de etenă are loc scindarea legăturii π şi adiţia oxidativă a apei cu formarea alcoolului dihidroxilic (vezi şi *ex.*32, *pag.*53):

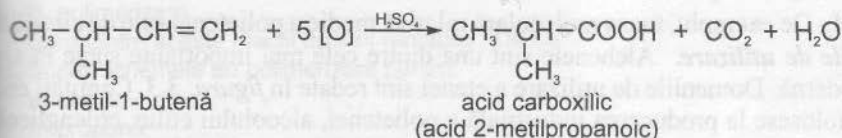


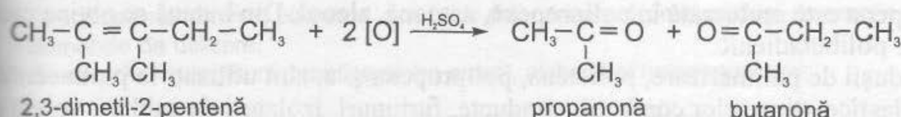
Asemenea tip de oxidare se numeşte *oxidare blîndă*. Ea serveşte şi ca probă de identificare a nesaturaţiei compuşilor organici (vezi şi *Lucrarea practică nr.* 2).

În chimia organică la redarea ecuaţiilor de oxidare deseori se scrie doar [O], ceea ce presupune diverşi oxidanţi: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, O_2 pe catalizator de metal ş.a.

Oxidarea blîndă a alchenelor dă 1,2-dioli, iar oxidarea lor rigidă – acizi carboxilici, CO_2, cetone (din alchene complet substituite).

În condiţii rigide (amestec de $KMnO_4$ sau $K_2Cr_2O_7$ cu H_2SO_4 concentrat), oxidarea alchenelor este însoţită de scindarea ambelor legături din gruparea C=C. Se produce o *oxidare degradativă*. De exemplu:





Arderea este un proces de oxidare-limită. Alchenele ard asemeni alcanilor (formînd CO_2 şi H_2O), dar ele nu pot fi utilizate în calitate de combustibili. (De ce?)

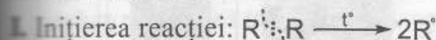
Sarcini imediate

Scrieţi ecuaţia reacţiei de ardere a etenei.

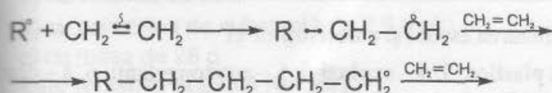
f) Polimerizarea. Una dintre cele mai importante transformări chimice ale alchenelor este reacţia de polimerizare (*poli* – „multe"; *meros* – „unitate, particulă").

În anumite condiţii de temperatură, presiune, iniţiator, moleculele de alchenă, numite *monomer*, suferă scindarea legăturii π şi se combină între ele cu formarea unor macromolecule, denumite *polimer.*

Rolul iniţiatorului este de a începe reacţia. Dacă iniţiatorul scindează în radicali, polimerizarea se realizează după mecanismul radicalic. Procesul decurge în trei etape, ca în cazul clorurării metanului (*pag.* 23). Să examinăm polimerizarea etenei după mecanismul radicalic.

I. Iniţierea reacţiei: 

II. Desfăşurarea reacţiei:



capitolul 3

$$\longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^{\circ} \quad \text{sau} \quad R(-CH_2-CH_2)_n^{\circ}$$

macroradical — fragment structural

Macroradicalul adiționează alte molecule de etenă până cînd se „ciocnește" de un alt radical (R°, $RCH_2CH_2^{\circ}$ ş.a.):

III. Întreruperea reacției: $R(-CH_2-CH_2)_n^{\circ} + R^{\circ} \longrightarrow R(-CH_2-CH_2)_nR$

Întrucît R are o masă moleculară foarte mică comparativ cu cea a fragmentului $(CH_2-CH_2)_n$, la scrierea ecuației de polimerizare în formă schematică el este omis:

$$\underset{\text{monomer}}{n\,CH_2=CH_2} \longrightarrow \underset{\text{polimer}}{(-CH_2-CH_2-)_n},$$

unde n este numărul moleculelor de etenă (monomer) sau al fragmentelor structurale din molecula de polimer, fiind numit *grad de polimerizare*.

Procesul de combinare a moleculelor identice de alchenă cu formarea produşilor macromoleculari se numeşte *polimerizare*.

În urma polimerizării se formează macromolecule, care se deosebesc între ele prin gradul de polimerizare, adică prin masa moleculară relativă M_r. De aceea se indică valorile medii pentru n şi M_r. De exemplu, masa moleculară relativă medie a polietenei este de circa 28000.

Domeniile de utilizare. Alchenele sînt una dintre cele mai importante surse în sinteza organică modernă. Domeniile de utilizare a etenei sînt redate în *figura. 3.3*. Cantități enorme de etenă se folosesc la producerea industrială a polietenei, alcoolului etilic, etilenglicolului, dicloroetanului. Etena este un agent de grăbire a procesului de coacere a fructelor şi legumelor.

Propena este prelucrată în polipropenă, acetonă, alcool. Din butenă se obține cauciuc sintetic polibutadienic.

Produşii de polimerizare, polietena, polipropena ş. a. sînt utilizați la producerea maselor plastice, diverselor confecții: conducte, furtunuri, izolatori de cabluri, veselă etc.

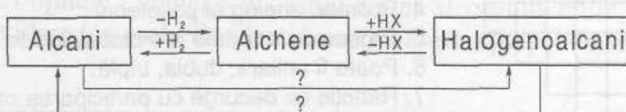
Fig.3.3. Utilizarea etenei şi a derivaților ei

1 – combustibil de calitate înaltă; 2 – mase plastice; 3, 4 – explozivi; 5 – anticongelanți; 6, 8 – dizolvanți; 7 – agent de coacere a fructelor, legumelor; 9 – sinteza aldehidei acetice; 10 – sinteza cauciucului

Evaluare

plicați

19. Argumentați afirmația „*Activitatea chimică a alchenelor este determinată de prezența legăturii* π". Ce reacții sînt caracteristice pentru alchene?
20. Trasați legătura genetică dintre alcani și alchene.
Exemplificați. Argumentați importanța practică a transformărilor dintre aceste hidrocarburi.
21. Reacția de hidrogenare a 1-butenei este reversibilă și exotermă. Cum se va deplasa echilibrul reacției:
a) o dată cu mărirea temperaturii;
b) o dată cu mărirea concentrației hidrogenului?
22. Scrieți ecuația reacției de hidrobromurare a 1-butenei. Formulați *regula lui Markovnikov*. Ce produs se poate forma la efectuarea hidrobromurării în prezența peroxizilor? Numiți efectul.
23. 3,3-Dimetil-1-butena interacționează cu bromura de hidrogen. Produsul reacției este tratat apoi conform reacției Würtz cu sodiu metalic. Scrieți ecuațiile acestor reacții și specificați tipul lor. Numiți produșii de reacție după nomenclatura sistematică.
24. Pentru 1-butenă scrieți următoarele ecuații ale reacțiilor:
a) hidrogenare;
b) hidroclorurare;
c) bromurare;
d) ardere;
e) hidratare;
f) polimerizare.
Care dintre aceste reacții nu sînt rentabile? De ce?
25. Scrieți schemele de polimerizare pentru:
a) etenă;
b) propenă;
c) 1-butenă.
Specificați monomerul, polimerul, gradul de polimerizare. Numiți produșii de reacție și arătați domeniile de utilizare.
26. Se dă schema legăturii genetice dintre alcani, alchene și halogenoalcani:



✧ Completați schema, scriind ecuațiile reacțiilor:
a) în formă generală;
b) în baza exemplului alcanului C_2H_6.

✧ Încercați să trasați legătura genetică dintre alcani și halogenoalcani. Este ea reversibilă (din halogenoalcan se poate obține alcan cu același număr de atomi de carbon)? Argumentați răspunsul, scriind ecuațiile reacțiilor. Denumiți produșii de reacție.

27. Din 1-butenă obțineți 2-butenă. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare și arătați condițiile de efectuare a lor.

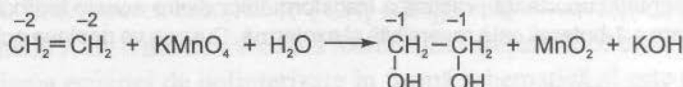
zolvați

28. La trecerea propenei printr-un vas cu apă de brom, masa vasului s-a mărit cu 42 g. Ce volum de propenă (c.n.) s-a consumat la reacție? (Se admite că reacția decurge fără pierderi.)
29. Ce volum de aer se va consuma la arderea 1-butenei:
a) cu volumul de 56 l;
b) cu cantitatea de substanță de 2,5 mol;
c) cu masa de 28 g.
Este rentabilă această reacție?

30. Un amestec conține 2 mol etenă și 3 mol etan. Cîți litri de oxigen va consuma acest amestec la ardere?

31. O alchenă cu masa de 14 g adiționează 32 g de brom. Stabiliți masa moleculară relativă a alchenei. Cum poate fi calificată reacția alchenei cu apa de brom?

32. Se dă ecuația de oxidare blîndă a etenei cu specificarea gradelor de oxidare ale atomilor de carbon:



$$\overset{-2}{C}H_2=\overset{-2}{C}H_2 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow \underset{OH}{\overset{-1}{C}H_2}-\underset{OH}{\overset{-1}{C}H_2} + MnO_2 + KOH$$

Completați cu valoarea gradelor de oxidare ale celorlalți atomi. Stabiliți coeficienții și egalați ecuația, folosind una din metodele cunoscute.

33. La 5 l amestec de etan și etenă s-au adăugat 5 l de hidrogen, apoi totul s-a încălzit pe un catalizator de platină. După răcire volumul amestecului s-a micșorat pînă la 8 l. Determinați părțile de masă ale hidrocarburilor în amestecul inițial.

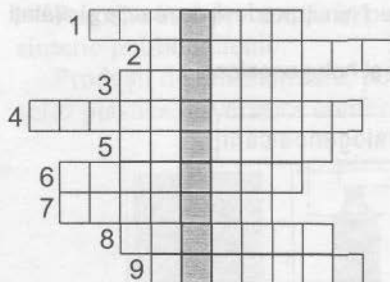
34. La arderea a 2 moli de hidrocarbură s-au format 6 moli de dioxid de carbon. Densitatea hidrocarburii după hidrogen este de 21. Determinați formulele moleculară și cea de structură ale hidrocarburii inițiale.

35. Efectuați transformările:
a) 1-cloropropan ⟶ 2-cloropropan;
b) 2-bromopropan ⟶ 1-bromopropan.
Calculați masa (în grame) produsului final, dacă la reacție se iau 2 mol de halogenopropan, iar randamentul sumar constituie pentru ambele cazuri 85%.

36. Calculați masa polimerului obținut din 92,4 kg de propenă cu 10% de impurități nepolimerizabile, dacă pierderile tehnologice constituie 8%.

Activitate în grup

37. Completați careurile și veți obține pe verticală denumirea unei reacții de adiție:



1. Hidrocarbură nesaturată.
2. Vecini în chimie.
3. Proces de oxidare-limită.
4. Polimer, analog al polietenei.
5. Proces de scindare a moleculelor de alcani superiori.
6. Poate fi unitară, dublă, triplă.
7. Reacție ce decurge cu participarea oxidanților.
8. Efect invers regulii lui Markovnikov.
9. Se află între hexenă și octenă.

Să reținem!

- Alchene sînt hidrocarburile ce conțin în moleculă o legătură dublă.
- Ele se obțin din alcani, halogenoalcani, alcooli prin reacții de eliminare.
- Alchenele participă la reacții de adiție (H_2, HX, X_2, HOH), oxidare, ardere.
- Reacția de multiplă adiție este polimerizarea.

Lucrarea practică nr. 2

(Reamintiţi-vă *„Măsurile de precauţie"*)

Obţinerea etenei şi studierea proprietăţilor ei

Utilaj: stativ metalic cu cleştar, bec de gaz sau spirtieră, dop cu tub de evacuare a gazelor, 3 eprubete, bucăţele de porţelan (fierbătoare), chibrituri.

Reactivi: amestec de alcool etilic şi acid sulfuric concentrat (1:3), apă de brom, soluţie violetă de $KMnO_4$.

Mersul lucrării. Turnaţi într-o eprubetă 2 ml de amestec de C_2H_5OH şi H_2SO_4. Adăugaţi 2 bucăţele de porţelan (pentru fierberea lentă a amestecului). Astupaţi apoi eprubeta cu dopul în care este fixat un tub de evacuare a gazelor. Prindeţi eprubeta în stativ cu ajutorul cleştarului (*fig. 3.4*).

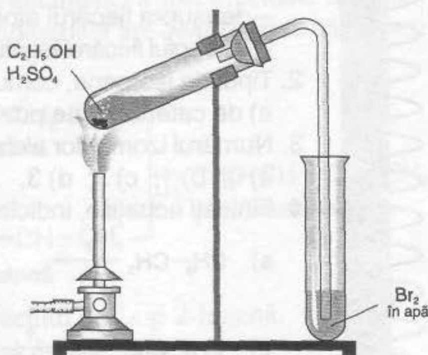


Fig. 3.4. Obţinerea etenei şi identificarea legăturii duble

Pregătiţi 2 eprubete:

a) cu 1 ml de apă de brom;

b) cu 1 ml de soluţie de $KMnO_4$.

Încălziţi cu precauţie fundul eprubetei cu amestec, introducînd consecutiv capătul tubului de evacuare a gazelor în apa de brom din eprubeta a) (pînă la decolorare), apoi în soluţia din eprubeta b). După decolorarea soluţiei de $KMnO_4$, întrerupeţi încălzirea şi imediat scoateţi din eprubetă tubul de evacuare a gazelor.

c) Întoarceţi tubul de evacuare a gazelor din *figura.* 3.4 cu capătul în sus şi aprindeţi gazul ce se elimină. Cum arde etena?

Completaţi pe caiete tabelul de mai jos, specificînd mersul lucrării, observaţiile, ecuaţiile reacţiilor de obţinere a etenei prin deshidratarea alcoolului etilic, precum şi ale celor de bromurare, oxidare (ca probe de identificare a nesaturaţiei) şi de ardere a etenei. Concluzionaţi.

Utilaj şi reactivi	Modul de lucru	Observaţii	Concluzii. Ecuaţiile reacţiilor

Răspundeţi la următoarele întrebări:

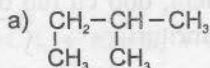
1. Care este rolul acidului sulfuric concentrat în reacţia de obţinere a etenei. Ce agenţi mai pot fi utilizaţi în acest scop?
2. Descrieţi proprietăţile fizice şi chimice ale etenei în baza celor observate.

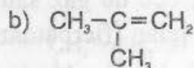
Test

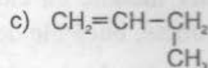
de evaluare sumativă la tema: *Alchenele*

Timp de lucru – 30 min.

1. Se dau formulele de structură ale hidrocarburilor:

a) 

b) 

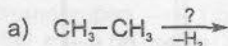
c) 

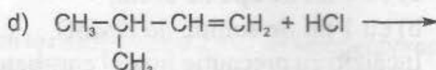
Se cere:
– scrieți sub ele denumirea;
– deasupra fiecărui atom de carbon indicați tipul hibridizării;
– în dreptul fiecărei legături chimice din formula c) indicați caracterul ei (σ sau π).

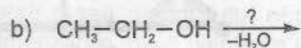
2. Tipul de izomerie, comun pentru alcani și alchene este:
a) de catenă; b) de poziție (a legăturii duble); c) *cis-trans*; d) funcțională.

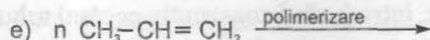
3. Numărul izomerilor alchenici *cis*-și *trans* pentru pentenă este:
a) 0; b) 1; c) 2; d) 3.

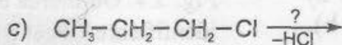
4. Finisați ecuațiile, indicînd, acolo unde se cere, condițiile de desfășurare:

a) 

d) 

b) 

e) 

c) 

5. Indicați probele de identificare a alchenelor pe exemplul propenei și scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

6. *Rezolvați problema*: Cîți litri de etenă (c.n.) au fost barbotați printr-un vas cu apă de brom, dacă masa acestuia s-a mărit cu 48 g?

3.3. Alcadienele



Hidrocarburile nesaturate ce conțin în moleculă două legături duble se numesc *alcadiene* (*di* „două", *enă* „legătură dublă").

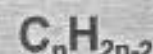
Noțiuni-cheie

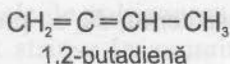
Butadienă
Izopren
Conjugare
Polimerizare
Cauciuc
Vulcanizare

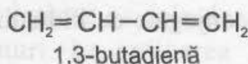
Există hidrocarburi ce au mai multe legături duble, denumite *poliene*. Noi însă vom studia detaliat doar alcadienele, care au o importanță deosebită, unele constituind materia primă în producerea cauciucului.

Alcadienele conțin cu 2 atomi de hidrogen mai puțin decît alchenele, de aceea se înscriu în formula generală C_nH_{2n-2}.

Nomenclatura, izomeria. Două legături duble pot fi situate doar între cel puțin trei atomi: >C=C=C< . Deci primul reprezentant al seriei omoloage este C_3H_4 – *propadiena*. Pentru compoziția C_4H_6 există două posibilități de aranjare a legăturilor duble:

Formula generală a alcadienelor este:


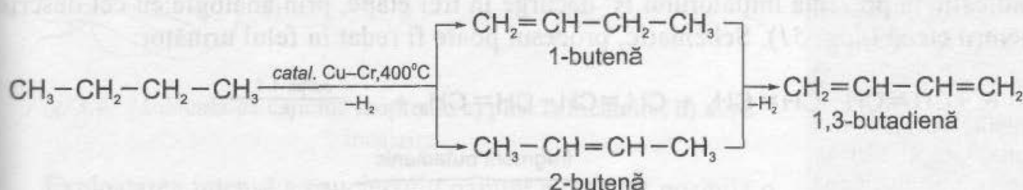




Pentru C_5H_8 există mai mulți izomeri alcadienici, unii fiind cu catena normală, alții ramificați.

Alcadienele cu legăturile duble învecinate se numesc *diene cumulate*, iar cele cu legăturile duble separate prin una simplă (unitară) sînt numite *diene conjugate*. Cea mai mare importanță practică o au dienele conjugate 1,3-butadiena și 2-metil-1,3-butadiena, denumită și *izopren*.

Metodele de obținere. Alcadienele, ca și alchenele, se obțin prin reacții de eliminare, în baza compușilor inițiali saturați. Prima sinteză a butadienei a fost efectuată după metoda lui Lebedev (*pag.90*). În prezent importanță industrială are *dehidrogenarea* alcanilor. De exemplu:



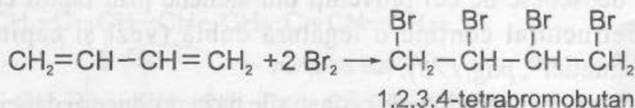
Reacția decurge cu formarea intermediară a amestecului de 1- și 2-butenă.

În mod similar din 2-metilbutan se obține 2-metil-1,3-butadienă.

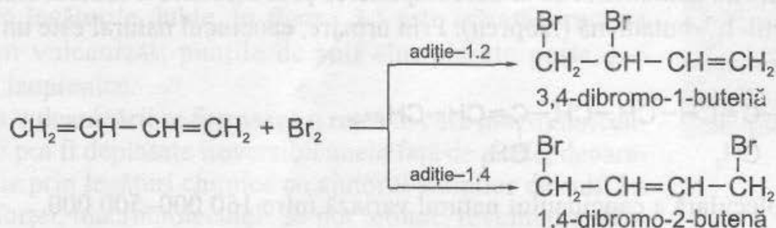
Proprietățile fizice și chimice. După starea lor de agregare, dienele se aseamănă cu alcanii și alchenele: 1,3-butadiena este un gaz ușor lichefiabil, 2-metil-1,3-butadiena este un lichid volatil (t_f 34°C).

> **Sarcini imediate**
>
> Scrieți ecuația reacției de dehidrogenare a 2-metilbutanului.

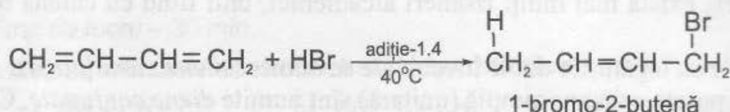
Proprietățile chimice ale dienelor sînt determinate de prezența legăturilor duble. Dienele, ca și alchenele, participă la reacții de adiție a hidrogenului, halogenilor, hidrohalogenurilor, apei. Pentru saturarea moleculei de alcadienă se consumă 2 mol de reactant. De exemplu, la barbotarea butadienei prin apă de brom, culoarea roșiatică treptat dispare. Se formează un produs saturat pe ambele legături duble:



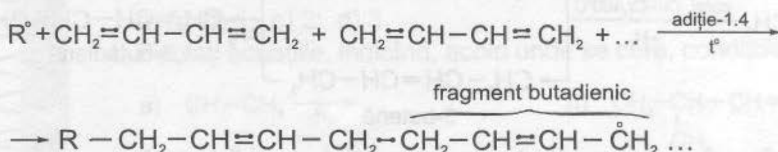
Dacă însă la un mol de 1,3-butadienă se ia doar un mol de brom, se formează un amestec de 2 produși: unul rezultă din adiția la una din legăturile duble (adiție-1,2), iar altul din adiția la ambele legături la capetele moleculei (adiție-1,4). Ultimul produs prevalează:



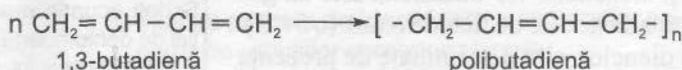
Reacția dienelor conjugate cu hidracizii, de asemenea, dă, cu precădere, produși de adiție-1,4:

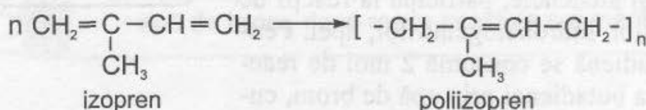


Cea mai importantă transformare a dienelor este reacția de polimerizare. Să ne amintim (*pag.51*) că polimerizarea este o reacție *de adiție*, în care mai multe molecule de monomer (posesor de legătură dublă) suportă scindarea legăturii π, combinîndu-se. În cazul alcadienelor, procesul de polimerizare este, în primul rînd, o adiție -1,4, în care formal se consumă doar o legătură dublă. Polimerizarea 1,3-butadienei după mecanismul radicalic în prezența inițiatorului R° decurge în trei etape, prin analogie cu cel descris pentru etenă (*pag. 51*). Schematic, procesul poate fi redat în felul următor:



În formă prescurtată ecuațiile de polimerizare a butadienei și izoprenului se scriu fără a fi indicată prezența inițiatorului:





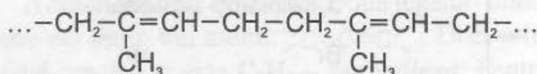
Gradul de polimerizare *n* poate varia de la 2 pînă la sute de mii. Polimerii sintetizați din alchadiene se deosebesc de cei proveniți din alchene prin faptul că sînt nesaturați; fiecare fragment structural conține o legătură dublă (vezi și capitolul „Compușii macromoleculari sintetici", *pag.178*).

Reacția de polimerizare a alcadienelor constituie baza producerii cauciucurilor sintetice butadienic și izoprenic.

Cauciucul natural și sintetic

Cauciucul natural se formează la coagularea sucului anumitor specii de plante și copaci tropicali (în special, a copacului *hevea* din Brazilia).

Cercetările au demonstrat că la descompunerea prin încălzire a cauciucului natural se obține 2-metil-1,3-butadienă (izopren). Prin urmare, cauciucul natural este un polimer al izoprenului:



Masa moleculară a cauciucului natural variază între 150 000–500 000.

Macromoleculele de poliizopren nu sînt întinse ca cele de polietenă, ci sînt strînse în anumite ghemuri. La aplicarea forţei, macromoleculele se întind, iar la înlăturarea acesteia, ele se strîng din nou, ceea ce constituie *elasticitatea* cauciucului.

La încălzire cauciucul pierde elasticitatea, deoarece unele molecule se deplasează ireversibil faţă de altele şi el nu mai poate reveni la starea iniţială (*fig.3.4*).

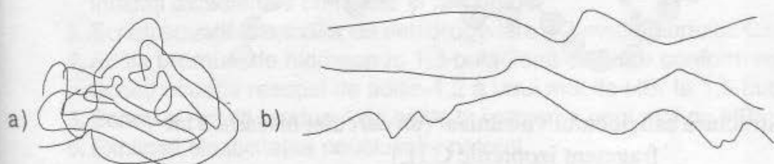
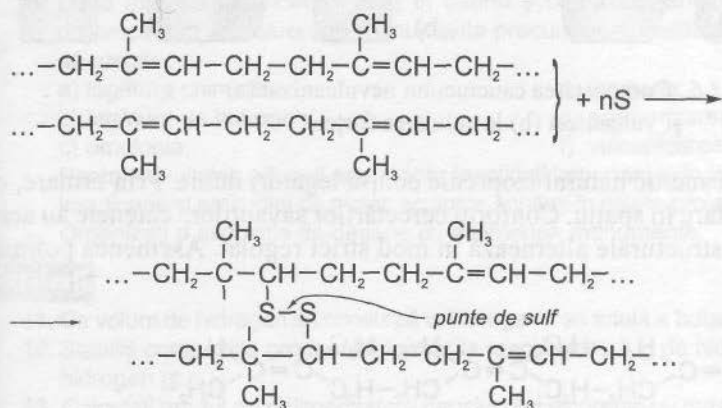


Fig. 3.4. Molecula de cauciuc izoprenic a) pînă la încălzire; b) după încălzire

Exploatarea intensă a cauciucului natural a devenit posibilă o dată cu descoperirea de către Charles Gudiir în 1839 a *procesului de vulcanizare* (tratare cu sulf). La încălzirea cu sulf a cauciucului are loc *coaserea* macromoleculelor de poliizopren pe locul unor legături duble, conform schemei:



Pentru a nu modifica prea mult aranjarea spaţială a macromoleculelor, cauciucul este vulcanizat cu cantităţi mici de sulf (2–3% din masa cauciucului). La crearea *punţilor de sulf* participă nu toate legăturile duble. În *figura 3.5* este arătată structura cauciucului vulcanizat; punţile de sulf sînt plasate peste 3–6 fragmente izoprenice.

În urma vulcanizării se formează o reţea în care macromoleculele nu mai pot fi deplasate ireversibil unele faţă de altele, deoarece sînt unite prin legături chimice cu ajutorul atomilor de sulf. La aplicarea forţei, macromoleculele se pot întinde, revenind apoi la

Ştiaţi că...

Cauciucul natural a fost descoperit întîmplător de către membrii expediţiei lui Christofor Columb (1493), care au observat că aborigenii de pe insula Haiti se jucau cu mingi „săritoare". Mai bine de 300 de ani cauciucul a fost considerat o substanţă misterioasă fără utilizări practice.

Compoziţia şi structura lui au fost studiate abia la începutul secolului al XIX-lea (în Anglia, Franţa). Pe atunci, din ţesături impregnate cu cauciuc erau confecţionate diferite obiecte impermeabile, încălţăminte, îmbrăcăminte, umbrele.

Remarcă

Elasticitatea cauciucului depinde mult de temperatură; la răcire sau la încălzire ea dispare. Din această cauză, pe timpuri, confecţiile din cauciuc iarna erau casante (se spărgeau), iar vara se înmuiau şi deveneau lipicioase.

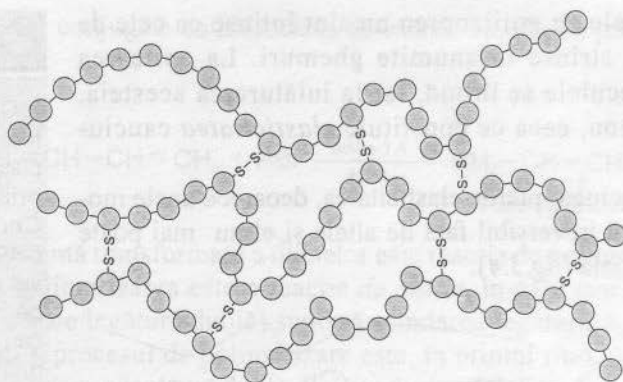


Fig. 3.5. Structura cauciucului vulcanizat (un cerculeț înseamnă un fragment izoprenic C_5H_8)

starea inițială, indiferent de condițiile în care se află (*fig. 3.6*). Astfel, cauciucul vulcanizat este elastic, stabil față de acțiunea oxidanților, nu se dizolvă în solvenți organici, are o „viață" mai lungă decît cel nevulcanizat.

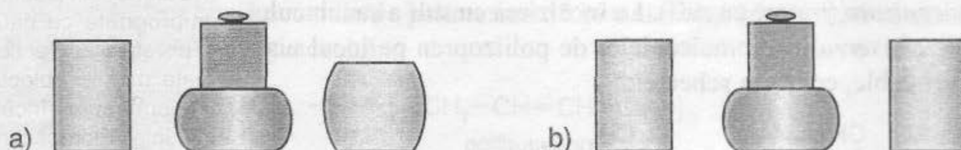
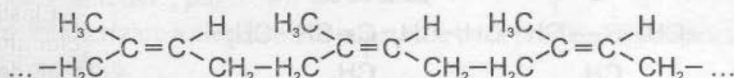


Fig. 3.6. Comportarea cauciucului nevulcanizat (a) și vulcanizat (b) la aplicarea forței

Macromoleculele de cauciuc natural izoprenic conțin legături duble. Prin urmare, ele pot avea o anumită orientare în spațiu. Conform cercetărilor savanților, catenele au aranjare *cis*, iar fragmentele structurale alternează în mod strict regulat. Asemenea polimeri sînt *stereoregulați*:



După descoperirea procesului de vulcanizare, cauciucul natural a devenit pe piața mondială una dintre cele mai solicitate materii prime. Plantațiile de hevea din regiunile tropicale nu mai asigurau necesitățile crescînde ale țărilor dezvoltate. Unica soluție era obținerea cauciucului pe cale chimică (cauciuc sintetic).

Cauciucul sintetic. Cînd s-au stabilit compoziția și structura cauciucului natural, s-a ajuns la concluzia că el poate fi obținut prin polimerizarea 2-metil-1,3-butadienei sau a unor analogi dienici. Prima realizare în acest sens se consideră polimerizarea 1,3-butadienei după metoda savantului sovietic S. Lebedev (1932). Importantă a fost elaborarea catalizatorilor de polimerizare stereoregulată (Ziegler și Natta). Cu ajutorul lor s-a efectuat sinteza industrială a cauciucului izoprenic (SUA, 1958). În prezent, în economia mondială

se prelucrează anual cca 10 mln. tone de diverse tipuri de cauciuc, dintre care 2/3 revin cauciucurilor sintetice.

Evaluare

Răspundeți

1. Ce sînt alcadienele? Specificați formula lor generală şi exemplificați.
2. Scrieți şi numiți izomerii alcadienici neramificați cu formula moleculară C_5H_8. Indicați alcadienele cumulate şi conjugate.
3. Scrieți ecuațiile reacțiilor de dehidrogenare a 2-metilbutanului. Ce se formează intermediar?
4. Adiția bromurii de hidrogen la 1,3-butadienă decurge conform regulii lui Markovnikov. Scrieți ecuația reacției de adiție-1,2 a unui mol de HBr la 1,3-butadienă.
5. Scrieți şi numiți produsul de adiție la izopren a unui mol de HBr.
6. Explicați elasticitatea cauciucului natural.
7. Ce este vulcanizarea şi în ce scopuri se efectuează ea?

Explicați

8. Pentru izopren scrieți cîte un exemplu de reacție de fiecare tip din cele nominalizate:
   a) hidrogenare totală;
   b) oxidare blîndă în pozițiile 1,2 şi 1,4;
   c) hidratare în pozițiile 1,2 şi 1,4.
   Arătați condițiile de efectuare a acestor transformări.
9. Prin tratarea cauciucului izoprenic cu 30% de sulf se formează un material dur, numit *ebonită*. Cum poate fi explicată lipsa de elasticitate la ebonită?
10. Dacă ar fi să certificați (măcar în cadrul şcolii) importanța unor fenomene din chimia organică prin edificarea de monumente precum personalităților marcante, care fenomen ați alege:
    a) legătura chimică;
    b) legătura de hidrogen;
    c) omologia;
    d) izomeria;
    e) polimerizarea;
    f) vulcanizarea?
    Pentru cazul ales aduceți argumente (explicați importanța) în favoarea edificării. Dacă aveți imaginație şi aptitudini de pictor, sculptor, schițați în caiete proiectul monumentului în cauză. Organizați o expoziție de desene cu asemenea monumente.

Rezolvați

11. Ce volum de hidrogen se consumă la hidrogenarea totală a butadienei cu volumul 5,6 l (c.n.)?
12. Stabiliți compoziția produsului format la reacția a 10,8 g de hidrocarbură C_4H_6 cu 8,96 l de hidrogen (c.n.).
13. Calculați gradul de polimerizare a cauciucului izoprenic cu masa moleculară relativă medie egală cu 500 000.
14. Cloroprenul (2-clor-1,3-butadiena) se polimerizează uşor, formînd cauciucul cloroprenic. Scrieți schema de polimerizare a cloroprenului. Calculați masa polimerului obținut din 18 mol de clorópren la randamentul de 85%.

Să reținem!

- Alcadienele sînt hidrocarburi nesaturate cu 2 legături duble, avînd formula generală C_nH_{2n-2}.
- Ele se obțin prin dehidrogenarea alcanilor.
- Asemeni alchenelor, participă la reacții de adiție (a hidrogenului, halogenului, hidracizilor, apei), de oxidare şi polimerizare.
- Alcadienele se utilizează la producerea industrială a cauciucurilor sintetice.

3.4. Alchinele



Alchinele sînt hidrocarburi nesaturate ce conţin în moleculă atomi de carbon hibridizaţi *sp* şi au formula generală C_nH_{2n-2}.

Alchinele au o legătură triplă. În afară de legătura triplă C≡C, molecula de alchină poate conţine şi legături unitare C–C şi C–H.

Structura, nomenclatura, izomeria. Cea mai simplă alchină este C_2H_2. Numele ei vechi este *acetilenă*. Legătura triplă între atomii de carbon hibridizaţi *sp* se formează astfel (*fig.3.7*):

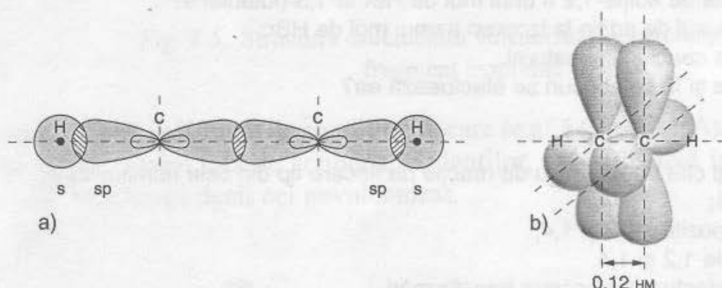


Fig. 3.7. Formarea legăturilor σ (a) şi π (b) în molecula de acetilenă

Fiecare atom de carbon din molecula de C_2H_2 posedă doi orbitali hibridizaţi *sp* (formaţi dintr-un orbital *s* şi unul *p*) şi doi orbitali nehibridizaţi *p* . Orbitalii *sp* se consumă la crearea a două legături σ (C–C şi C–H) sub un unghi de 180°, iar cei doi orbitali *p* ai unui atom de carbon, situaţi perpendicular unul faţă de celălalt, se întrepătrund cu orbitalii celuilalt atom de carbon, formînd astfel două legături π. Legătura triplă este mai scurtă decît cea dublă sau cea unitară: *l*(C≡C)=0,120 nm. La scrierea legăturii triple nu se face deosebire între tipul legăturilor σ şi π.

Seria omoloagă a alchinelor începe cu acetilena. Denumirea alchinelor, conform nomenclaturii sistematice, provine de la alcanii corespunzători prin înlocuirea sufixului *-an* cu *-ină* (*tab. 3.2*).

Tabelul.3.2. **Alchinele inferioare**

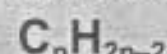
Formula moleculară	Formula de structură	Denumirea	T_f, °C
C_2H_2	HC≡CH	**etină**	–84
C_3H_4	CH_3–C≡CH	**propină**	–23
C_4H_6	CH_3–CH_2–C≡CH	**1-butină**	+8,5
	CH_3–C≡C–CH_3	**2-butină**	+27

Numărul izomerilor în seria alchinelor depinde de poziţia legăturii triple (*izomerie de poziţie*) şi de ramificarea catenei (*izome-*

Noţiuni-cheie

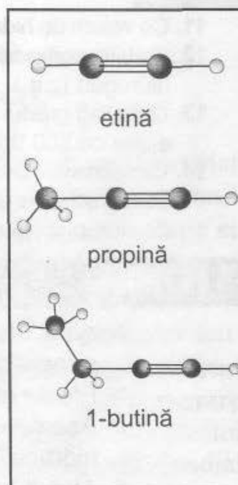
Alchine
Legătură triplă
Acetilenă
Hibridizare sp
Adiţie
Substituţie
Aciditate

Formula generală a alchinelor este:



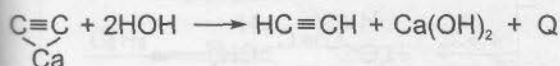
Remarcă

Alchinele mai sînt numite *hidrocarburi acetilenice* – după numele istoric al primului reprezentant al seriei lor omoloage (*acetilenă*).



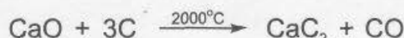
rie de catenă*). În acelaşi timp, alchinele sînt izomere cu alcadienele, care au aceeaşi formulă moleculară C_nH_{2n-2} (*izomerie de funcţiune*).

Obţinerea. Cea mai accesibilă metodă de sinteză a acetilenei în industrie, laborator, pe şantierul de construcţie, este tratarea carburii de calciu cu apă:



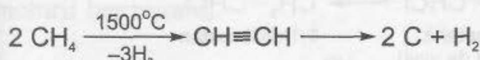
$$C\equiv C(Ca) + 2HOH \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2 + Q$$

Carbura de calciu este obţinută industrial prin încălzirea cu cocs a varului nestins:



$$CaO + 3C \xrightarrow{2000^\circ C} CaC_2 + CO$$

O altă metodă, utilizată în industrie, foloseşte ca materie primă gazul natural (metanul). Descompunerea termică a metanului pîna la carbon şi hidrogen (*pag.25*) decurge cu formarea intermediară a acetilenei:



$$2\,CH_4 \xrightarrow[-3H_2]{1500^\circ C} CH\equiv CH \longrightarrow 2\,C + H_2$$

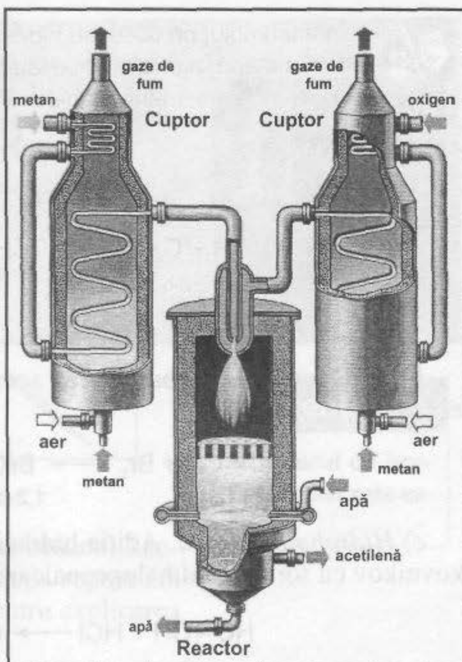
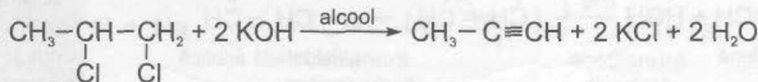


Fig. 3.8. Instalaţie industrială de obţinere a acetilenei din metan

Prin răcire bruscă, procesul poate fi oprit la etapa obţinerii acetilenei. Instalaţia industrială de obţinere a acetilenei (*fig. 3.8*) este constituită dintr-un reactor cilindric termostabil, în care nimeresc, sub presiune, cu viteză foarte mare, metanul şi oxigenul, încălzite în prealabil în cuptoare speciale. Gazele se amestecă, apoi, prin canale înguste, trec în camera reactantă. Aici o parte din metan arde în oxigen pentru atingerea temperaturii de 1500°C, iar restul se descompune în acetilenă şi hidrogen. Aceştia trec cu o viteză foarte mare (aflîndu-se în camera reactantă doar cîteva miimi de secundă) şi nimeresc rapid în zona de răcire cu apă. Acetilena, separată de impurităţi prin spălare cu apă, iese prin partea inferioară a reactorului.

Omologii acetilenei pot fi obţinuţi la tratarea cu soluţii alcoolice de baze alcaline a dihalogenurilor vicinale. De exemplu:

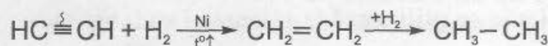


$$CH_3-\underset{Cl}{CH}-\underset{Cl}{CH_2} + 2\,KOH \xrightarrow{alcool} CH_3-C\equiv CH + 2\,KCl + 2\,H_2O$$

Proprietăţile fizice şi chimice. Alchinele se aseamănă mult după proprietăţile lor fizice cu alchenele. Etina, propina şi 1-butina sînt gaze în condiţii obişnuite (*tab. 3.2*). Alchinele au densitatea mai mică decît 1, sînt inodore şi se dizolvă bine în solvenţi organici.

Fiind compuşi nesaturaţi, alchinele, ca şi alchenele, participă la reacţii de adiţie cu scindarea consecutivă a celor două legături π.

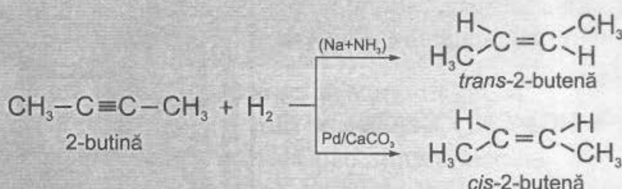
a) Hidrogenarea alchinelor cu exces de hidrogen duce la formarea alcanilor corespunzători. Reacţia decurge în două etape:



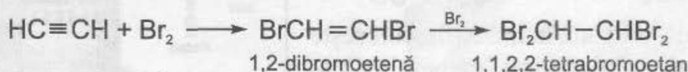
$$HC\equiv CH + H_2 \xrightarrow[t^\circ]{Ni} CH_2=CH_2 \xrightarrow{+H_2} CH_3-CH_3$$



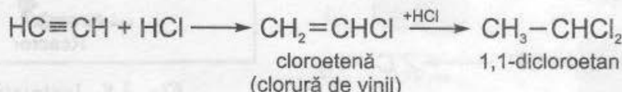
În ansamblu, procesul de hidrogenare a acetilenei nu este rentabil. Interes prezintă prima etapă, atunci cînd se iau alchine accesibile pentru a fi transformate în *cis-* sau *trans-*alchene, manevrînd condițiile de hidrogenare. De exemplu:



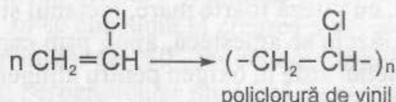
b) Halogenarea. La barbotarea acetilenei prin apă de brom se observă decolorarea acesteia:



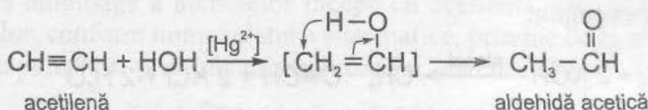
c) Hidrohalogenarea. Adiția hidracizilor la alchine are loc conform regulii lui Markovnikov cu formarea dihalogenoalcanilor geminali. De exemplu:

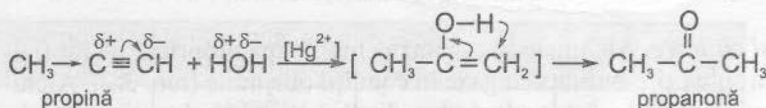


Clorura de vinil, obținută în prima etapă a acestei reacții, are importanță industrială. La polimerizarea ei se formează un produs din care se confecționează piele artificială, mase plastice, țesături, pelicule ș. a.



d) Adiția apei la alchine decurge în prezența sulfatului de mercur (reacția Kucerov). În prima etapă de adiție se formează un alcool nesaturat, instabil, care se „regrupează" (izomerizează) în compus carbonilic. De exemplu:





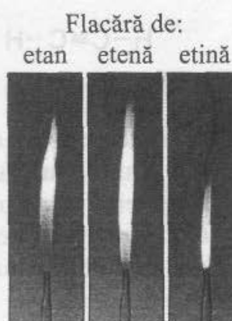
e) Oxidarea. Alchinele decolorează soluția violetă de permanganat de potasiu (probă de identificare). Este aceeași adiție oxidativă a apei ca și în cazul alchenelor. Însă alchinele dau 1,2-dioli nesaturați, care se izomerizează și iar se oxidează pînă la acizi.

Importanță practică are procesul de ardere a acetilenei. Spre exemplu, becul acetilenic se utilizează la tăierea și sudarea metalelor.

Remarcă

Compușii în molecula cărora de unul și același atom de carbon sînt legate două funcțiuni active (ca în cazul $CH_2=CH-OH$) sînt instabili și se izomerizează.

Acetilena arde cu flacără fumegîndă (de ce?). Dacă în flacără se suflă aer sau oxigen, acetilena arde fără a fumega, dezvoltînd o temperatură înaltă (3000°C), capabilă să topească metalele (*fig. 3.9*).





$$C_2H_2 + 2{,}5\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + Q$$

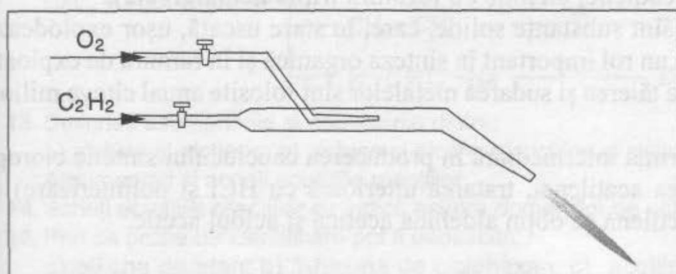
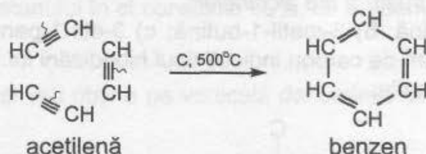


Fig.3.9. Suflător oxigeno-acetilenic

Atenţie !

Amestecul de acetilenă şi aer este exploziv!

f) Trimerizarea acetilenei pe cărbune activ dă benzen. Randamentul acestei reacţii este nesatisfăcător. Reacţia reprezintă mai mult interes teoretic, fiind convingătoare pentru explicarea structurii benzenului.



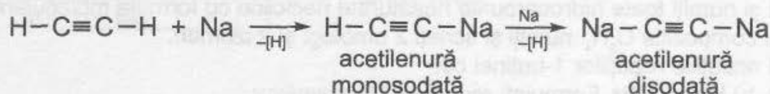
g) Dimerizarea. În prezenţa catalizatorilor de clorură de amoniu şi clorură cuproasă, acetilena se dimerizează:



$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

vinilacetilenă

Particularităţi. Aciditatea alchinelor. Acetilena şi omologii ei ce conţin fragmentul ≡C–H (alchine marginale) participă la reacţii de substituţie. Atomul de hidrogen poate fi substituit prin atomi de metale Na, Ag, Cu (I). De exemplu, prin tratarea acetilenei cu sodiu metalic se formează acetilenura de sodiu:

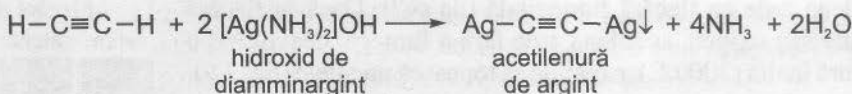


$$H{-}C{\equiv}C{-}H + Na \xrightarrow[-[H]]{} H{-}C{\equiv}C{-}Na \xrightarrow[-[H]]{Na} Na{-}C{\equiv}C{-}Na$$

acetilenură monosodată — acetilenură disodată

Ştim ce reprezintă acizii şi bazele anorganice. Este mai dificil să le specificăm în cadrul compuşilor organici. În linii generale, dacă o substanţă organică interacţionează cu un agent bazic, ea se manifestă ca *acid* şi invers, dacă substanţa interacţionează cu un acid, ea se prezintă ca *bază*. În reacţia cu sodiu de mai sus, acetilena are proprietăţi de acid. Deci alchinele marginale manifestă *aciditate*.

La barbotarea acetilenei prin soluţie amoniacală de oxid de argint sau de cupru (I) se obţine sediment galben-gri de acetilenură de argint sau roşiatic de acetilenură de cupru (I):



Prin aceste probe de identificare pot fi deosebite alchinele marginale de alte hidrocarburi nesaturate (alchene, alcadiene, alchine cu legătura triplă nemarginală).

Acetilenurile de metale sînt substanțe solide, care, în stare uscată, ușor explodează.

Utilizarea. Acetilena are un rol important în sinteza organică și în ramura de exploatare a metalelor. Pe glob numai la tăierea și sudarea metalelor sînt folosite anual cîteva milioane de tone de acetilenă.

Acetilena este materia primă intermediară în producerea cauciucului sintetic cloroprenic (obținut prin dimerizarea acetilenei, tratarea ulterioară cu HCl și polimerizare) și a policlorurii de vinil. Din acetilenă se obțin aldehida acetică și acidul acetic.

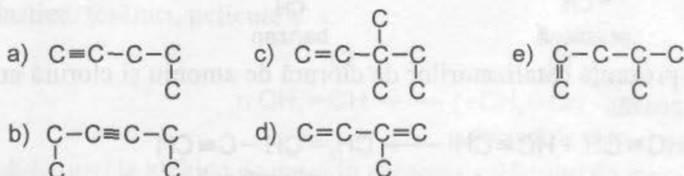
Evaluare

Răspundeți

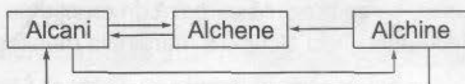
1. Arătați modul de formare a legăturii triple în molecula de acetilenă.
2. Descrieți procesul industrial de obținere a acetilenei din metan.

Explicați

3. Scrieți formulele de structură ale alchinelor:
   a) 4,4-dimetil-2-pentină; b) 3-metil-1-butină; c) 3-etil-1-pentină; d) 3,3-dimetil-1-butină.
   Deasupra fiecărui atom de carbon indicați tipul hibridizării lui.
4. Sînt prezentate structurile:



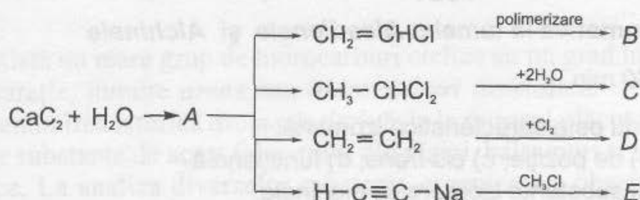
Se cere:
   ✧ Completați structurile cu atomii de hidrogen.
   ✧ Denumiți substanțele.
   ✧ Deasupra fiecărei legături chimice indicați lungimea (în nm).
   ✧ Deasupra fiecărui atom de carbon indicați tipul hibridizării.
5. Scrieți și numiți toate hidrocarburile nesaturate neciclice cu formula moleculară C_4H_6.
6. Pentru compoziția C_3H_4 numiți și scrieți 2 omologi și 2 izomeri.
7. Scrieți ecuațiile reacțiilor 1-butinei cu:
   a) Br_2; b) H_2; c) HBr. Formulați *regula lui Markovnikov*.
8. Ce produs se formează prin tratarea cu apă (după Kucerov) a:
   a) acetilenei; b) propinei; c) 2-butinei?
9. Există izomerie *cis-trans* în seria alchinelor? Explicați.
10. Se prezintă legătura genetică:



Completați schema. Scrieți ecuațiile reacțiilor în formele generală și concretă. Indicați condițiile de efectuare a lor.

11. Reacția de sinteză a acetilenei din metan este reversibilă și endotermă. Cum se va deplasa echilibrul reacției o dată cu mărirea: a) temperaturii; b) presiunii.

12. Efectuați transformările și numiți compușii *A*, *B*, *C*, *D*, *E*:



13. Descrieți asemănările și deosebirile dintre:
a) alchine și alchene; b) alchine și alcani; c) alchine și cicloalcani.
Argumentați și scrieți ecuațiile reacțiilor.

14. Scrieți ecuațiile reacțiilor ce indică asupra domeniilor de utilizare a acetilenei.

15. Prin ce probe de identificare pot fi deosebite:
a) etilena de etan; b) 1-hexina de ciclohexan; c) acetilena de etenă; d) acetilena de 1,3-butadienă.

Rezolvați

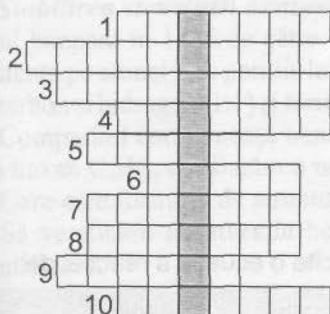
16. Ce volum de acetilenă se obține din 32,5 kg carbură de calciu ce conține 10% impurități?

17. Ce volum de aer se consumă la arderea a 11,76 l de acetilenă, care conține 5% impurități necombustibile?

18. Calculați volumul acetilenei și al hidrogenului ce se obțin din 521 m^3 de gaz natural, dacă partea de volum a metanului în el constituie 96%, iar randamentul reacției este de 80% .

Activitate în grup

19. Completați careurile și veți obține pe verticală denumirea unui monomer din care se produce piele artificială:



1. Conțin carbon hibridizat *sp* și au formula C_nH_{2n-2}.
2. Începe seria omoloagă a alchinelor.
3. Monomer în sinteza cauciucului sintetic, obținut din acetilenă.
4. și 6. Materii prime în sinteza acetilenei.
5. Cel care sudează.
7. Vecinul omologic al butinei.
8. A studiat hidratarea alchinelor.
9. Metal ce substituie hidrogenul acetilenic.
10. Interacțiune.

Să reținem!

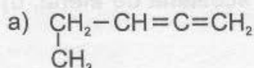
- Alchinele sînt hidrocarburi nesaturate cu o legătură triplă la atomii C_{sp}, avînd formula generală C_nH_{2n-2}.
- Acetilena se obține din carbură de calciu și din metan.
- Alchinele participă la reacții de adiție. Prin hidratarea alchinelor se obțin aldehide și cetone.
- Alchinele marginale manifestă aciditate; hidrogenul acetilenic se substituie prin Na, Ag, Cu (I).

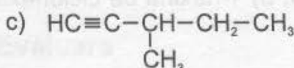
Test

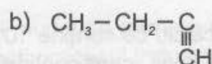
de evaluare sumativă la temele: *Alcadienele* şi *Alchinele*

Timp de lucru – 40 min.

1. Pentru alchine nu este caracteristică izomeria:
   a) de catenă; b) de poziţie; c) *cis-trans*; d) funcţională.
2. Alcadienele sînt substanţe izomere cu alchinele.
   Formula lor generală este:
   a) C_nH_{2n+2}; b) C_nH_{2n}; c) C_nH_{2n-2}; d) C_nH_{2n-6}
3. Scrieţi formulele de structură pentru:
   a) 1,3-butadienă; b) izopren; c) propină; d) 3,3-dimetil-1-butină.
4. Denumiţi substanţele:

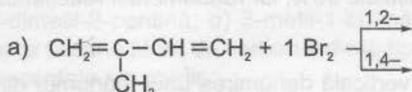
a) 

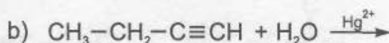
c) 

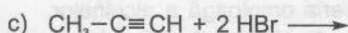
b) 

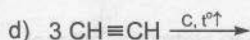
Pentru c) arătaţi tipul hibridizării atomilor de carbon.

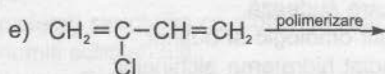
5. Finisaţi ecuaţiile:

a) 

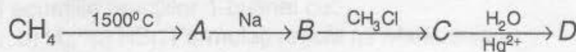
b) 

c) 

d) 

e) 

6. Folosind o alcadienă sau o alchină, scrieţi cîte o ecuaţie a reacţiei de:
   a) adiţie; b) substituţie.
7. Efectuaţi transformările şi numiţi produşii *A–D*:



$$CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} A \xrightarrow{Na} B \xrightarrow{CH_3Cl} C \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} D$$

8. *Rezolvaţi problema.* O alchină consumă la ardere un volum de oxigen de 5,5 ori mai mare decît volumul său. Determinaţi formula moleculară a alchinei, scrieţi şi numiţi izomerii alchinici şi alcadienici posibili.

MD

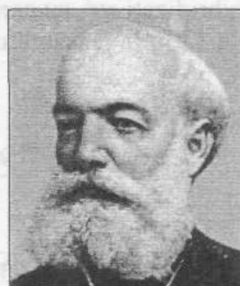
4. Arenele (Hidrocarburile aromatice)

Există un mare grup de hidrocarburi ciclice cu un grad înalt de nesaturație, numite *arene* sau *hidrocarburi aromatice*.

Denumirea istorică *aromatic* derivă de la mirosul plăcut al primelor substanțe de acest fel extrase din rășini, balsamuri și uleiuri eterice. La analiza diverselor substanțe organice s-a observat că mirosul aromatic nu este un criteriu de referire a acestora la compușii aromatici. Mulți reprezentanți ai altor clase de compuși au miros plăcut și, dimpotrivă, unii compuși aromatici sînt inodori sau chiar au miros neplăcut. De aceea, este indicată denumirea de *arene*, rămînînd în uz și cea de *hidrocarburi aromatice*.

Cel mai important reprezentant al hidrocarburilor aromatice este benzenul.

În sens larg, orice substanță ce conține în moleculă nucleu benzenic este calificată drept *aromatică*. Precum în baza alcanilor există diverse clase de compuși, la fel și în baza hidrocarburilor aromatice există clase de alcooli, aldehide, acizi aromatici ș.a. Mai tîrziu vom studia compușii aromatici fenolul și anilina, care conțin în moleculă grupa OH sau NH_2, legate de nucleul benzenic.



Friedrich August Kekule
(1829–1896)

Chimist german. A dezvoltat chimia organică teoretică, a studiat aldehidele, acizii dicarboxilici nesaturați. În a. 1865 a propus structura ciclică a benzenului, aplicînd teoria structurii chimice asupra compușilor aromatici.

4.1. Benzenul și omologii lui. Caracteristica generală

Stabilirea structurii benzenului. Benzenul a fost descoperit în gazul lampant în 1825 de către M. Faraday. Metodele de cercetare existente pe atunci i-au permis lui Faraday să determine raportul dintre carbon și hidrogen (1:1) și formula moleculară a benzenului (C_6H_6).

Comparînd componența benzenului C_6H_6 cu hidrocarbura saturată hexan C_6H_{14}, constatăm o nesaturație de 8 atomi de hidrogen.

Care este formula de structură a benzenului?

Să verificăm nesaturația benzenului cu ajutorul probelor de identificare.



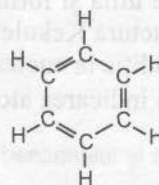
Adăugăm cîteva picături de benzen într-o eprubetă cu soluție roșiatică de brom în CCl_4 și în una cu soluție violetă de permanganat de potasiu. La agitarea conținutului eprubetelor nu se observă nici o schimbare. Benzenul nu se manifestă ca un compus nesaturat (nu adiționează brom și nu se oxidează).

Știați că...

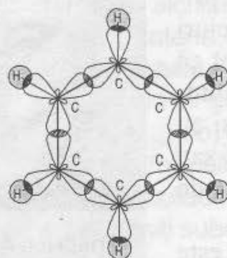
Pentru prima dată benzenul a fost obținut pe cale chimică de către M. Berthelot, în 1851 (prin încălzirea la 450–500°C a acetilenei pe cărbune activat).

Din cauza contradicției dintre compoziție (de compus nesaturat) și comportamentul chimic (de compus saturat) prima constatare a structurii benzenului a fost efectuată abia după 40 de ani de la descoperirea lui.

În 1865, F.A. Kekule, bazîndu-se pe teoria structurii chimice a compușilor organici, propune structura moleculei de benzen sub forma unui hexagon regulat cu trei legături duble alternate de trei legături unitare. Structura lui Kekule este însă imperfectă, deoarece nu argumentează caracterul stabil al benzenului.



Structura reală a moleculei de benzen a fost determinată cu ajutorul metodelor fizice contemporane. În molecula de benzen, cei şase atomi de carbon se află în starea de hibridizare sp^2. Fiecare atom de carbon dispune de un orbital *p* nehibridizat şi de trei orbitali hibridizaţi sp^2, cu care formează două legături σ C–C şi una σ C–H, situate sub un unghi de 120°. În ansamblu, şase legături σ C–C constituie un hexagon regulat (*fig.4.1*).



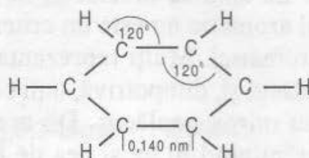
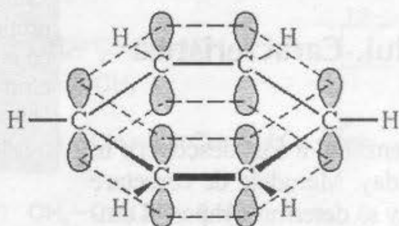


Fig.4.1. Formarea legăturilor σ în molecula de benzen

Orbitalii *p* nehibridizaţi, în număr de şase, situaţi perpendicular pe planul legăturilor σ, se întrepătrund uniform deasupra şi sub plan, formînd două „anvelope" de densitate electronică. Astfel, în moleculă se formează nu trei legături π, ci un sistem π-electronic (sextet aromatic) comun pentru toţi cei şase atomi de carbon (*fig.4.2*).



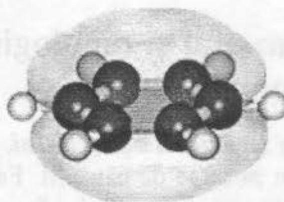
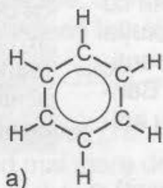
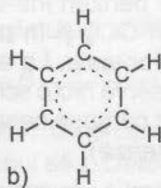
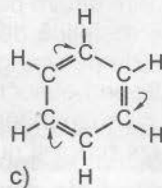


Fig. 4.2. Formarea legăturilor π în molecula de benzen

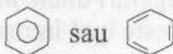
Legăturile carbon–carbon sînt absolut identice, fiecare avînd lungimea de 0,140 nm. Această simetrie totală conferă stabilitate moleculei de benzen. La scrierea formulei de structură se utilizează formele a) sau b), prin care este reflectată omogenitatea repartizării densităţii π-electronice:


a)


b)

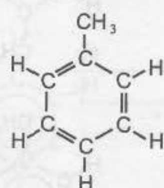

c)

Este utilă şi forma c) – structura Kekule, cu cele trei legături π în conjugare absolută. Structura Kekule permite a remarca tetravalenţa carbonului şi a scrie ecuaţiile reacţiilor de adiţie la nucleul benzenic (vezi mai jos). În formă restrînsă nucleul benzenic este scris fără indicarea atomilor de carbon şi hidrogen:

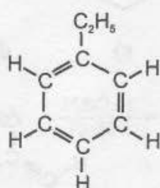


Omologia, izomeria, nomenclatura. Benzenul este primul reprezentant al seriei omoloage a hidrocarburilor aromatice cu un singur nucleu benzenic. Aceste arene se înscriu în formula generalară C_nH_{2n-6}. Există o mulțime de hidrocarburi aromatice cu 2, 3 şi mai multe nuclee benzenice izolate sau condensate, care nu vor fi studiate aici.

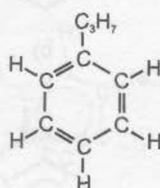
Primii omologi ai benzenului sînt:



metilbenzen (toluen) (C_7H_8)



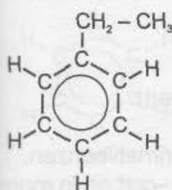
etilbenzen (C_8H_{10})



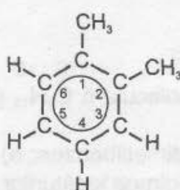
propilbenzen (C_9H_{12})

etc.

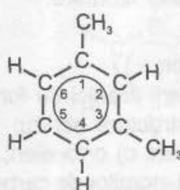
Toate arenele, începînd cu C_8H_{10}, pot exista sub formă de izomeri. Numărul izomerilor depinde de ramificarea catenei legate de nucleu şi de poziția reciprocă a substituenților în nucleul benzenic. Doi substituenți pot avea trei variante de aranjare în nucleu: 1,2 (sau *orto*), 1,3 (*meta*) şi 1,4 (*para*). De exemplu, pentru compoziția C_8H_{10} există 4 izomeri:



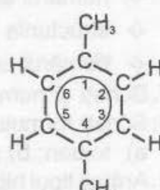
etilbenzen



1,2 - dimetilbenzen (*orto*-xilen)



1,3 - dimetilbenzen (*meta*-xilen)



1,4 - dimetilbenzen (*para*-xilen)

Conform nomenclaturii sistematice, denumirea omologilor monosubstituiți ai benzenului este alcătuită din numele grupei alchil şi cuvîntul *benzen*. Pentru omologii cu două sau mai multe grupe alchil, se indică şi poziția acestora în nucleul benzenic (vezi mai sus denumirile şi modul de numerotare).

Răspundeți

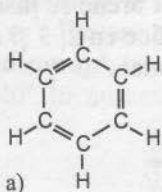
Evaluare

1. Care este sensul denumirii „hidrocarburi aromatice"?
2. Cine a descoperit benzenul şi cum l-a caracterizat?
3. Descrieți probele experimentale care indică la caracterul stabil al benzenului.
4. Caracterizați structura moleculei de benzen după schema:
   a) tipul hibridizării atomilor de carbon;
   b) numărul legăturilor σ C–C şi C–H şi modul de formare;
   c) valoarea lungimii şi unghiului dintre legăturile C–C;
   d) modul de formare a sextetului aromatic din orbitalii *p*;
   e) diverse forme de redare a structurii benzenului.

Explicați

5. În ce constă contradicția dintre componența şi proprietățile chimice ale benzenului şi ale omologilor lui.

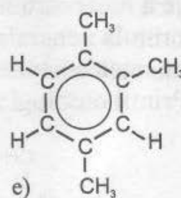
6. Se dau formulele de structură:

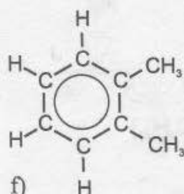

a)

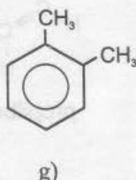

b)

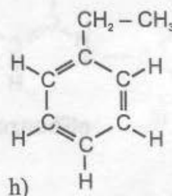

c)

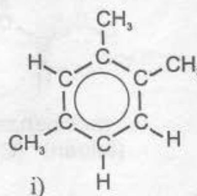

d)


e)


f)


g)


h)


i)

Stabiliţi:

- *numărul substanţelor reprezentate;*
- denumirea lor;
- numărul substanţelor izomere;
- structurile Kekule;
- numărul omologilor;

7. Scrieţi şi numiţi izomerii arenici cu formula moleculară C_9H_{12} (8 izomeri).

8. Scrieţi formulele de structură pentru:
a) toluen; b) etilbenzen; c) *orto*-xilen; d) 1,3-dimetilbenzen; e) 1,3,5-trimetilbenzen.

9. Arătaţi tipul hibridizării atomilor de carbon şi lungimea legăturilor carbon–carbon în molecula de etilbenzen.

Rezolvaţi

10. O hidrocarbură aromatică inferioară are densitatea faţă de hidrogen egală cu 46. Stabiliţi formula ei moleculară şi cea de structură. Ce volum de aer (c.n.) se consumă la arderea a *2 mol de această hidrocarbură?*

11. Un amestec de benzen şi toluen conţine 12% de hidrogen. Determinaţi părţile de masă ale componenţilor amestecului.

12. O arenă conţine în moleculă 9,43% de hidrogen. Determinaţi formula ei moleculară, scrieţi şi numiţi izomerii posibili.

4.2. Proprietăţile, obţinerea şi utilizarea arenelor

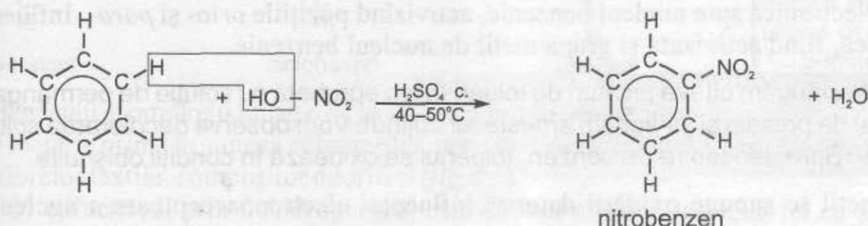
Benzenul şi omologii lui apropiaţi sînt substanţe lichide, cu miros specific, insolubile în apă.

Precum s-a menţionat deja, nucleul benzenic are o structură deosebită, „protejată", prin uniformitatea repartizării densităţii electronice pe tot „teritoriul" lui. De aceea nucleul benzenic este stabil faţă de acizi, alcalii şi oxidanţi. Deşi este foarte nesaturat, benzenul (şi omologii lui) participă mai uşor la reacţiile de substituţie decît la cele de adiţie. Reacţiile de adiţie la nucleul benzenic decurg în condiţii mai rigide. Acest ansamblu de proprietăţi constituie noţiunea de *aromaticitate.*

Reacţii de substituţie. Cele mai importante reacţii de substituţie în nucleul benzenic sînt nitrarea şi halogenarea.

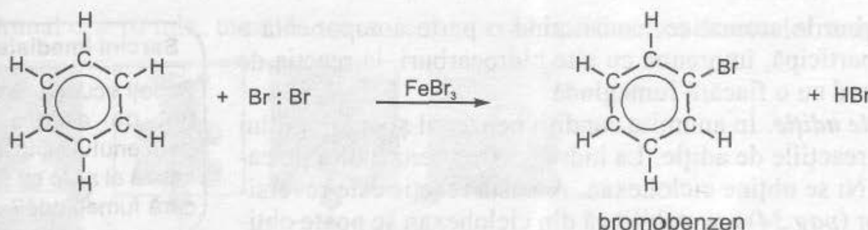


Să adăugăm într-o eprubetă 4-5 picături de amestec nitrant (volume egale de H_2SO_4 și HNO_3 concentrat), apoi 4-5 picături de benzen. Prin agitare încălzim conținutul eprubetei într-un pahar cu apă caldă (40–50°C). Peste cîteva minute vom simți un miros amărui de migdală și vom observa formarea unui lichid gălbui, care este produsul de nitrare a benzenului:

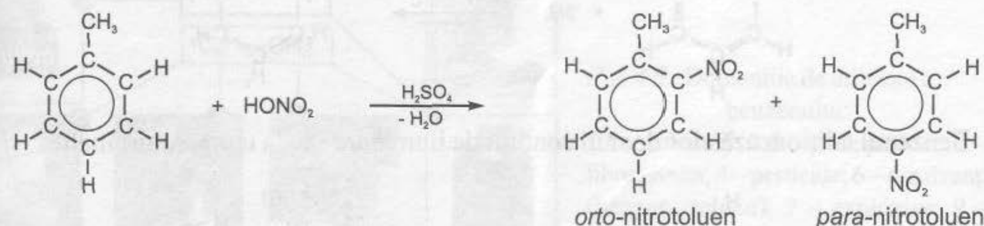


În această reacție acidul sulfuric concentrat joacă rol de catalizator și de agent avid de apă.

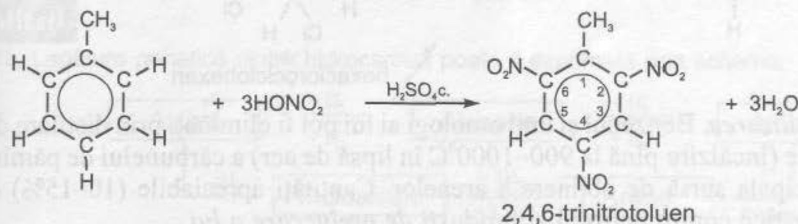
Benzenul nu decolorează apa de brom (nu adiționează bromul în condiții obișnuite), dar la tratare cu brom, în prezența catalizatorului de $FeBr_3$, se transformă într-un produs de substituție:



Omologii benzenului sînt mai activi decît benzenul. De exemplu, toluenul (metilbenzenul) se mononitrează fără a fi încălzit. În urma reacției se formează un amestec de *orto*-nitrotoluen și *para*-nitrotoluen:



Prin încălzirea toluenului în exces de amestec nitrant se obține 2,4,6-trinitroluen, un exploziv puternic, cunoscut sub numele de *trotil*:



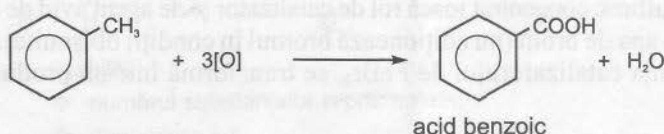
Influența reciprocă în molecula de toluen. Examinînd ultimele două ecuații, se poate observa că grupa NO_2 substituie nu orice atom de hidrogen din molecula de toluen, ci doar pe cei din pozițiile *orto-* și *para-* față de grupa CH_3.

Reactivitatea mai înaltă a atomilor de hidrogen din pozițiile *orto-* și *para-* este cauzată de prezența grupei CH_3. La explicarea *regulii lui Markovnikov (pag.50)*, s-a specificat efectul electronodonor (+I) al grupelor alchil. În molecula de toluen grupa CH_3 deplasează densitatea electronică spre nucleul benzenic, activizînd pozițiile *orto-* și *para-*. Influența este reciprocă, fiind activizată și grupa metil de nucleul benzenic.



Să adăugăm cîteva picături de toluen într-o eprubetă cu soluție de permanganat de potasiu și să agităm amestecul obținut. Vom observa decolorarea soluției. Spre deosebire de benzen, toluenul se oxidează în condiții obișnuite.

Grupa metil se supune oxidării datorită influenței electronoacceptoare a nucleului benzenic:

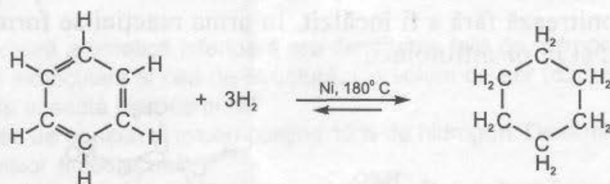


acid benzoic

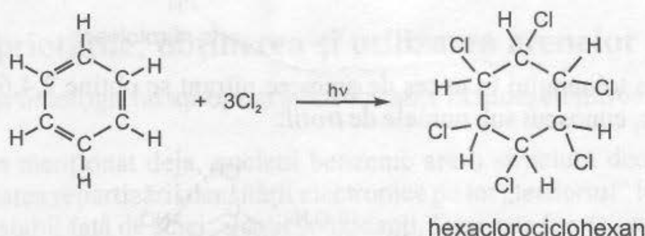
Hidrocarburile aromatice, constituind o parte componentă a petrolului, participă, împreună cu alte hidrocarburi, la reacția de ardere. Ele ard cu o flacără fumegîndă.

> **Sarcini imediate**
>
> Scrieți ecuația reacției de ardere a benzenului. Din ce cauză el arde cu flacără fumegîndă?

Reacții de adiție. În anumite condiții benzenul și omologii lui iau parte la reacțiile de adiție. La hidrogenarea benzenului pe catalizator de Ni se obține ciclohexan. Această reacție este reversibilă; anterior (*pag.34*) am stabilit că din ciclohexan se poate obține benzen.



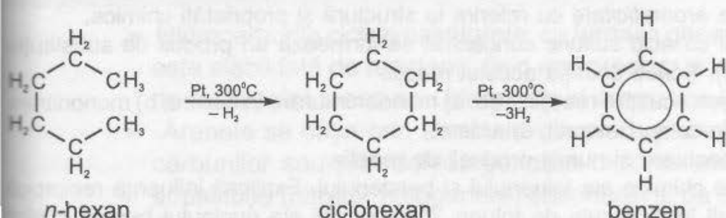
Benzenul adiționează clor doar în condiții de iluminare sau la temperaturi înalte:



hexaclorociclohexan

Obținerea și utilizarea. Benzenul și unii omologi ai lui pot fi eliminați prin distilare din produșii de cocsare (încălzire pînă la 900–1000°C în lipsă de aer) a cărbunelui de pămînt. Aceasta este principala sursă de obținere a arenelor. Cantități apreciabile (10–15%) de hidrocarburi aromatice conțin petrolul și *produșii de prelucrare a lui.*

Benzenul se obţine din hexan şi ciclohexan prin reacţia de dehidrogenare:

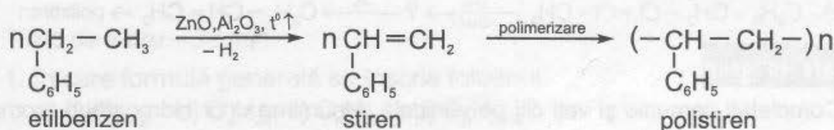


Sarcini imediate

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de trimerizare a etinei şi a propinei. În ultimul caz se obţine 1,3,5-trimetilbenzen.

Benzenul şi omologii lui au o largă utilizare în calitate de dizolvanţi şi ca materie primă în sinteza coloranţilor, preparatelor medicinale, pesticidelor, explozivelor, fibrelor textile, compuşilor odoriferi (*fig.4.3*).

Din etilbenzen, prin dehidrogenare, este obţinut stirenul, care, la fel ca şi etena, se supune uşor polimerizării:



Anual cca 10 mln. tone de stiren se folosesc la producerea diverselor mase plastice.

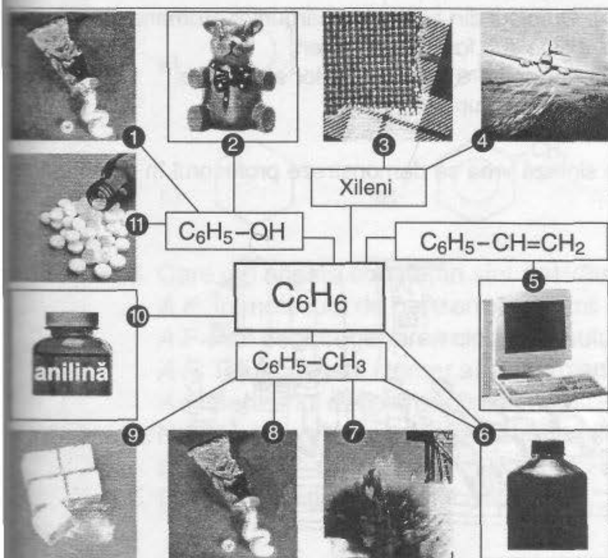
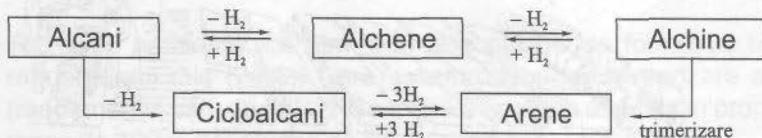


Fig.4.3. Domeniile de utilizare a benzenului:
1,8 – coloranţi; 2,5 – mase plastice; 3 – fibre lavsan; 4 – pesticide; 6 – dizolvanţi (benzen, toluen); 7 – explozive; 9 – zaharină; 10 – anilină; 11 – medicamente

Evaluare

Explicaţi

13. Legătura genetică dintre hidrocarburi poate fi exprimată prin schema:



Scrieţi ecuaţiile reacţiilor cu ajutorul formulelor generale şi concrete. Specificaţi condiţiile de efectuare a lor.

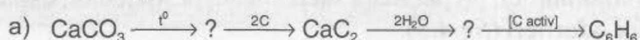
14. Specificaţi noţiunea de *aromaticitate* cu referire la structură şi proprietăţi chimice.

15. La tratarea benzenului cu acid sulfuric concentrat se formează un produs de substituţie (acidul benzensulfonic). Scrieţi ecuaţia acestei reacţii.

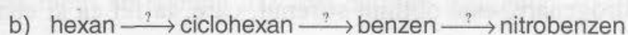
16. Scrieţi pentru metilbenzen ecuaţiile reacţiilor de: a) monobromurare în nucleu; b) mononitrare şi trinitrare; c) oxidare în catena laterală; d) ardere.
Indicaţi condiţiile de efectuare şi numiţi produşii de reacţie.

17. Comparaţi proprietăţile chimice ale toluenului şi benzenului. Explicaţi influenţa reciprocă a grupelor metil şi fenil în molecula de toluen. Care poziţii ale nucleului benzenic sînt activizate?

18. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor pentru următoarele transformări:



a) $CaCO_3 \xrightarrow{t^o} ? \xrightarrow{2C} CaC_2 \xrightarrow{2H_2O} ? \xrightarrow{[C\ activ]} C_6H_6$



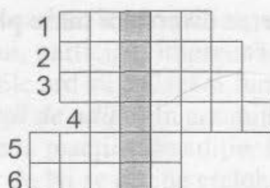
b) hexan $\xrightarrow{?}$ ciclohexan $\xrightarrow{?}$ benzen $\xrightarrow{?}$ nitrobenzen



c) $C_6H_5-CH_2-Cl+Cl-CH_3 \xrightarrow[-2NaCl]{2Na} ? \xrightarrow{-H_2} C_6H_5-CH=CH_2 \rightarrow$ polistiren

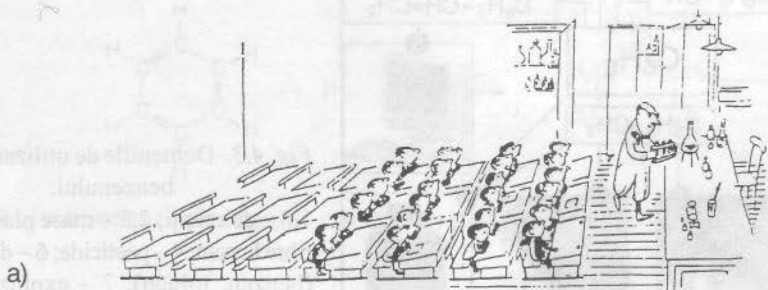
Activitate în grup

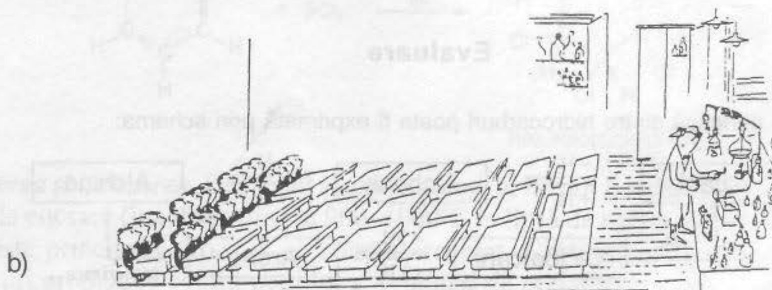
19. Completaţi careurile şi veţi citi pe verticală denumirea unor hidrocarburi aromatice.



1. Se deosebeşte de benzen prin 8 atomi de hidrogen.
2. Monomer aromatic preţios.
3. şi 4. Omologi din seria hidrocarburilor aromatice, care nu pot exista sub formă de izomeri.
5. Altă denumire a hidrocarburilor aromatice.
6. Denumirea grupei C_6H_5.

20. Examinaţi desenul de mai jos. Ce sinteză vrea să demonstreze profesorul în cabinetul de chimie? Scrieţi ecuaţia reacţiei.

a) 

b) 

Să reținem!

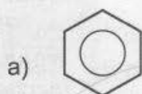
- Hidrocarburile ciclice nesaturate, cu formula generală C_nH_{2n-6}, al căror nucleu este stabil față de reactanți, fiind mai predispus la reacții de substituție decît de adiție, sînt arene sau hidrocarburi aromatice (seria benzenului).
- Arenele se obțin prin eliminare din produșii de prelucrare a petrolului și a cărbunilor sau prin dehidrogenarea ciclohexanului; participă la reacții de substituție (nitrare, halogenare, sulfonare) și de adiție (H_2, Cl_2) în nucleu.
- Omologii benzenului suferă substituții și oxidări în catena laterală.

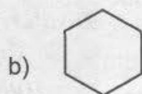
Test

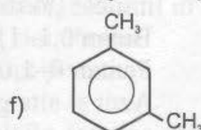
de evaluare sumativă la tema: *Arenele*

Timp de lucru – 30 min.

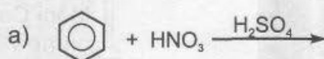
1. În care formulă generală se înscrie toluenul:
a) C_nH_{2n+2}; b) C_nH_{2n}; c) C_nH_{2n-2}; d) C_nH_{2n-6}?
2. Denumiți următoarele substanțe:

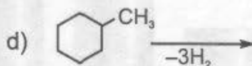
a) 
c) C_6H_{14}
e) 

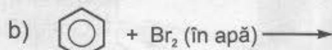
b) 
d) 

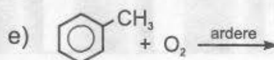
f) 

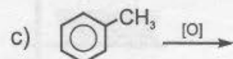
3. Care din aceste constatări sînt adevărate:
A F În molecula de benzen toți atomii de carbon au hibridizarea sp^2.
A F Prin dehidrogenarea ciclohexanului se obține benzen.
A F Toluenul este izomer al etilbenzenului.
A F Benzenul decolorează apa de brom.
4. Numărul izomerilor cu formula moleculară C_7H_7Cl este:
a) 2; b) 3; c) 4; d) 5.
5. Finisați ecuațiile (care pot decurge):

a) 

d) 

b) 

e) 

c) 

6. *Rezolvați problema.* La trimerizarea acetilenei se formează benzen cu randamentul mic (28%). Care este produsul de trimerizare a propinei (randamentul este de 65%)? Ce masă de produs rezultă din propina cu: a) masa de 100 g; b) volumul de 5,6 l.

5. Sursele naturale de hidrocarburi şi prelucrarea lor



Platformă de extragere a petrolului

Studiind chimia organică, vom stabili că substanţele organice sintetice se obţin cu ajutorul reacţiilor chimice din diverse tipuri de hidrocarburi.

Sursele naturale de hidrocarburi sînt *gazul natural, petrolul, cărbunele de pămînt*, care se folosesc nu doar pentru sinteza organică, dar şi în calitate de combustibili.

5.1. Gazul natural

Gazul natural reprezintă un amestec de hidrocarburi saturate gazoase, în care prevalează metanul. Componenţa lui variază, în funcţie de origine, în limitele (% din volum):

Metan 80–98	Butan 0,1–1,0
Etan 0,5–4,0	Pentan 0–1,0
Propan 0,2–1,5	Azot şi alte gaze 2–13

Gazul natural este cel mai eficient combustibil, deoarece are cea mai mare capacitate termică *(fig. 5.1)*, iar produşii de ardere sînt mai puţin nocivi pentru mediul înconjurător.

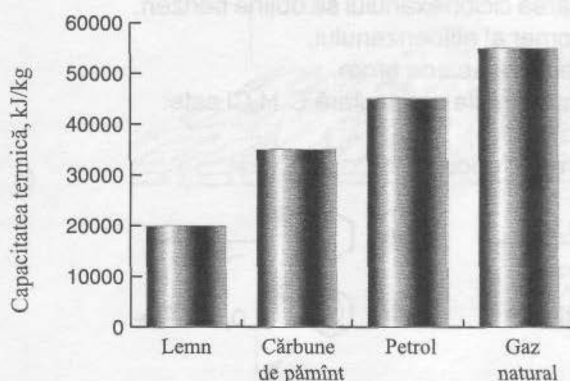


Fig. 5.1. Capacitatea termică a diverselor tipuri de combustibil

În calitate de combustibil, gazul natural este folosit în cazangerii, cuptoare industriale de prăjire, calcinare, precum şi în gospodăria casnică.

Noţiuni-cheie

Gaz natural
Petrol
Cărbune de pămînt
Capacitatea termică a combustibilului
Distilare fracţionată
Cracare
Aromatizare
Cocsificarea cărbunelui

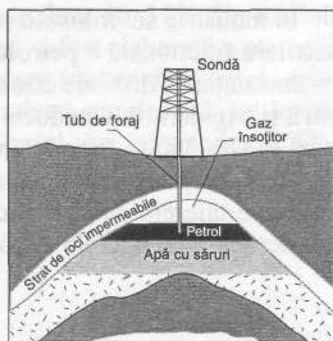
Remarcă

Cantităţi importante de gaz natural se găsesc în bazinul Mării Caspice, în regiunea Tiumen din Federaţia Rusă, în Golful Persic.

Capacitatea termică este căldura degajată la arderea unui kilogram de combustibil.

În sinteza chimică, gazul natural (metanul) se utilizează la obținerea acetilenei, derivaților halogenați, hidrogenului, funinginei (negrul de fum), gazului de sinteză ş. a. (vezi şi chimizarea metanului *fig. 2.5*).

Gazul natural ce însoțeşte petrolul *(gaz însoțitor)* conține mai puțin metan (30–50%) şi mai mult etan, propan, butan (cîte 20% fiecare). Din el este separată, prin distilare, fracția propan-butanică, care se îmbuteliază sub presiune şi se transportă în localitățile negazificate, restul fiind folosit ca materie primă în sinteza organică sau drept combustibil gazos pentru maşini şi în gospodăria casnică.



Zăcăminte de petrol

5.2. Petrolul

Răspîndirea în natură, componența. Petrolul este răspîndit în natură sub formă de zăcămînt subteran, care iese la suprafață datorită pompării prin sonde. Cele mai mari zăcăminte de petrol se găsesc în bazinul Mării Caspice, Golful Persic, în regiunea Tiumen, în țările: Irac, Iran, Kuwait, Rusia, Canada, SUA, România, Norvegia. În prezent, din adîncul pămîntului se extrag anual circa 3 mlrd. tone de petrol.



Calitatea şi cantitatea petrolului variază în funcție de originea lui geografică. Savanții au stabilit în petrol peste 150 de hidrocarburi, inclusiv alcani, cicloalcani, arene. Însă multe componente organice nu au fost identificate. Pînă în prezent nici un petrol nu a fost separat şi studiat în toate componentele sale.



Foraj de petrol

Petrolul brut este un lichid uleios întunecat, cu miros caracteristic, mai uşor ca apa şi insolubil în ea. El nu are un punct stabil de fierbere. (De ce?)

Prelucrarea petrolului. Dacă vom încălzi petrolul în aparatul de distilare (*fig.5.2*), vom observa că la început în recipient se adună lichide cu temperaturi mici de fierbere (amestecuri de hidrocarburi inferioare), apoi, cu creşterea temperaturii de fierbere, se distilează hidrocarburi cu mase moleculare mai mari. Astfel, prin distilare, petrolul poate fi separat în fracții de hidrocarburi.

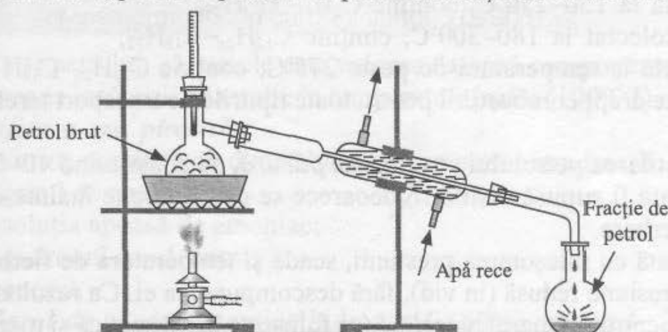


Fig.5.2. Distilarea petrolului în laborator

Ştiați că...

Petrolul se extrăgea prin metoda forajului cu 221 ani î.Hr.

În industrie se folosesc instalații pentru realizarea procesului tehnologic continuu de distilare fracționată a petrolului *(fig.5.3)*.

Instalația de distilare este alcătuită din cuptorul tubular 1, coloana de rectificare (separare) 2 și frigiderul 3. Conducta 4, prin care trece continuu petrolul, se încălzește în cuptor (1) pînă la 320–350°C. Petrolul înfierbîntat nimerește sub formă de vapori în coloana de separare, unde componenții mai volatili se ridică prin talerele 5. Treptat, răcindu-se, ei se condensează pe talerele de sus. Hidrocarburile superioare, cu temperaturi mari de fierbere, se condensează pe talerele de jos.

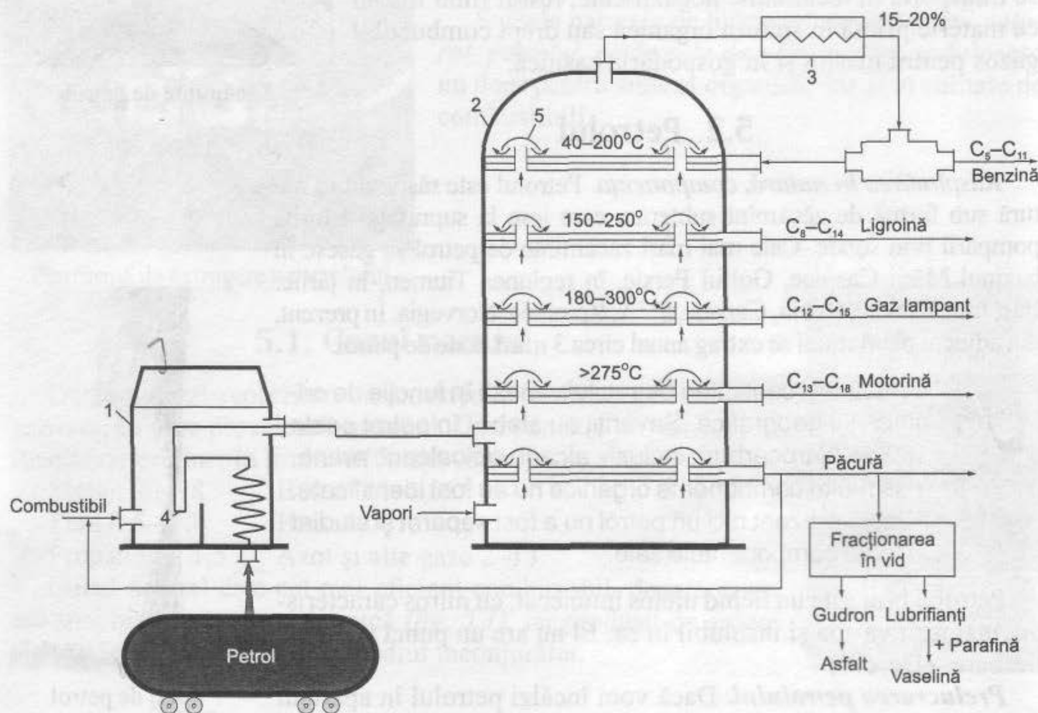


Fig. 5.3. Prelucrarea petrolului

Precum se vede din *figura 5.3*, principalele fracții petroliere sînt:

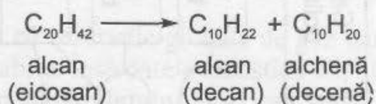
- *Benzina*, colectată la temperatura de 40–200°C, conține C_5H_{12}–$C_{11}H_{24}$;
- *Ligroina*, colectată la 150–250°C, conține C_8H_{18}–$C_{14}H_{30}$;
- *Gazul lampant*, colectat la 180–300°C, conține $C_{12}H_{26}$–$C_{15}H_{32}$;
- *Motorina*, colectată la temperatura de peste 275°C, conține $C_{13}H_{28}$–$C_{18}H_{38}$.

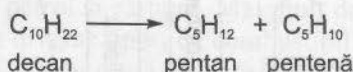
Aceste fracții sînt folosite drept combustibil pentru toate tipurile de transport terestru, maritim și aerian.

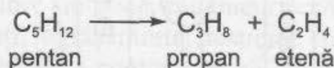
Reziduul rămas de la distilarea petrolului se numește *păcură*, ea constituind 40–50% din masa lui. Păcura nu poate fi supusă distilării, deoarece se descompune înainte de a ajunge la temperatura de fierbere.

Din fizică se știe că, o dată cu micșorarea presiunii, scade și temperatura de fierbere. Păcura poate fi distilată la presiune redusă (în vid), fără descompunerea ei. Ca rezultat, se obțin *motorină*, *lubrifianți* (pentru motoare), *vaselină* (se folosește în cosmetică și medicină), *parafină* (se utilizează la fabricarea chibriturilor, lumînărilor ș. a.) și *gudron* (se folosește la asfaltarea drumurilor). Parafina este un amestec de alcani superiori ($C_{18}H_{38}$–$C_{34}H_{70}$).

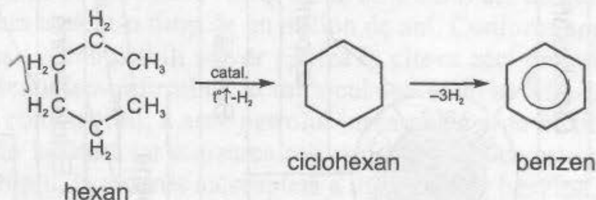
Cea mai importantă fracţie este benzina. Ea însă constituie doar 10–15% din totalul fracţiilor. Pentru a satisface necesităţile crescînde de carburanţi, a fost elaborată o metodă de scindare a fracţiilor superioare de hidrocarburi, numită *cracare* (din engleză *cracking* – scindare). De obicei, în procesul cracării, molecula de hidrocarbură scindează la mijlocul catenei, formîndu-se o alchenă şi un alcan inferior, care, la rîndul său, iar scindează. De exemplu:







Cracarea în prezenţa unor catalizatori (alumosilicaţi) este însoţită de ciclizări şi dehidrogenări, în urma cărora se formează arene (*proces de aromatizare*):



Astfel, păcura şi alte fracţii sînt parţial distilate în vid şi parţial supuse cracării, ceea ce permite a mări randamentul (pînă la 65–70%) şi calitatea benzinei.

În *figura 5.4* sînt indicate substanţele şi materialele ce se obţin prin distilarea, cracarea, piroliza petrolului.

5.3. Cărbunele de pămînt



Cărbunele de pămînt nu este o substanţă pură, alcătuită din carbon, ci un amestec de substanţe organice şi anorganice impregnate în cocs (carbon). Masa organică în cărbuni atinge 70–90%.

Ca şi petrolul, cărbunele este valoros datorită componentelor sale separate, de aceea este supus încălzirii anaerobe la temperaturi înalte (1000°C). Această tratare se numeşte *cocsificare* sau *piroliză*.

În urma cocsificării, din cărbuni se formează patru fracţii:

- gazul de cocserie;
- soluţia apoasă de amoniac;
- gudronul de cărbuni;
- cocsul.

Gazul de cocserie conţine hidrogen (~ 60%), metan (~ 25%), oxid de carbon (II), azot, amoniac, benzen, toluen, etenă. *Soluţia amoniacală* are amoniac şi fenol, iar *gu-*

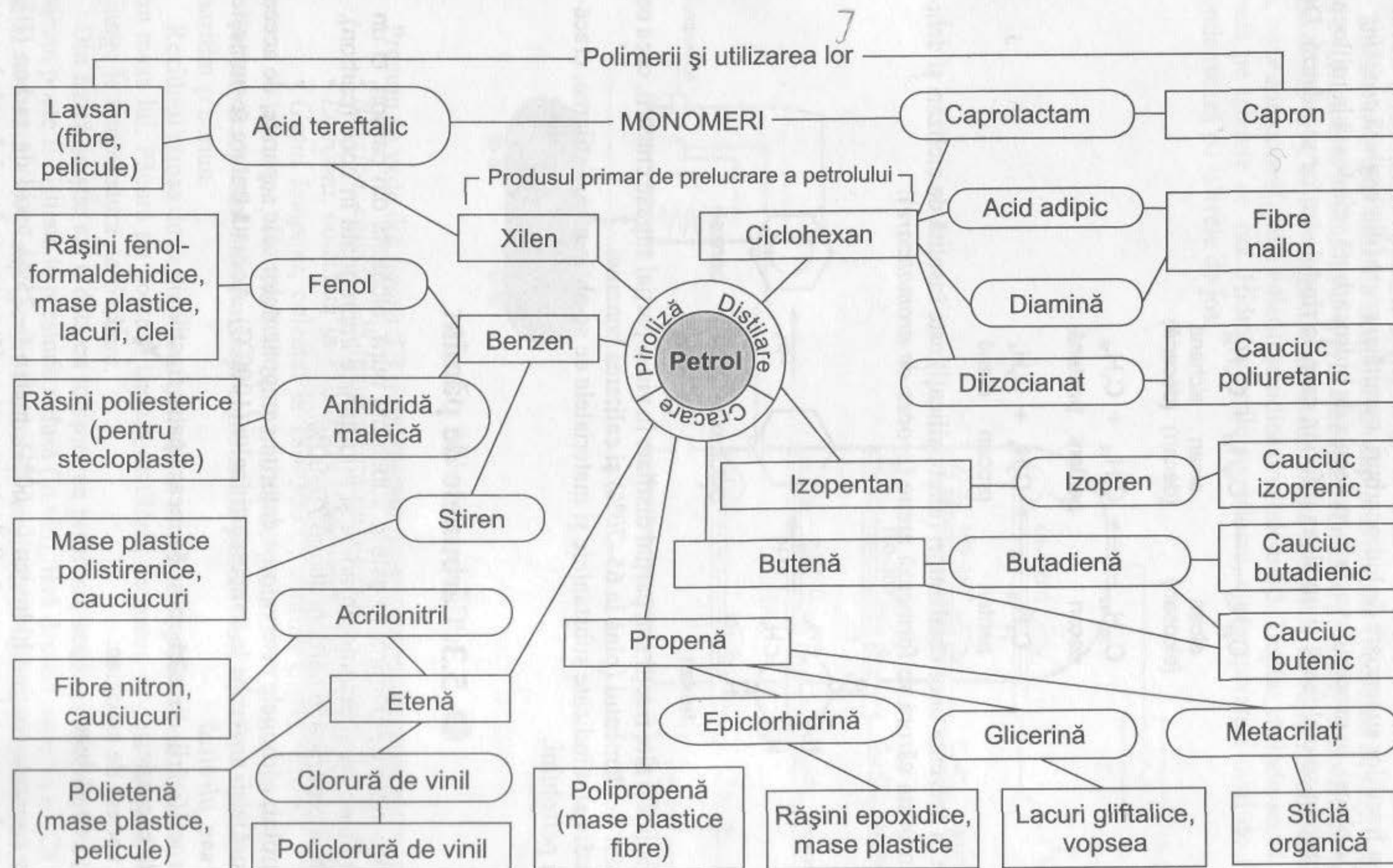


Fig. 5.4. Produşii primari de prelucrare a petrolului, monomerii, polimerii şi utilizarea lor

dronul este alcătuit din benzen, fenol şi din omologi ai lor. *Cocsul* este un material poros format din carbon, fiind utilizat ca reducător la producerea fontei.

Fracţiile obţinute prin cocsificarea cărbunilor sînt ulterior supuse altor separări, care permit a obţine cantităţi mari de metan, benzen, toluen, fenol şi alţi derivaţi arenici.

5.4. Problema utilizării rezonabile a resurselor energetice

Pînă nu demult se afirma că rezervele globale de gaz natural, petrol şi cărbuni sînt inepuizabile. Însă datele statistice din ultimii ani infirmă aceasta. Din adîncul pămîntului se extrag anual circa 10 mlrd. tone de gaz natural, petrol şi cărbuni. Mai mult de 90% dintre ele sînt transformate în diverse tipuri de combustibil, care, practic, sînt arse. Doar 8–9% se consumă în sinteza organică la producerea de mase plastice, fibre sintetice, cauciucuri, coloranţi, preparate medicinale, detergenţi, îngrăşăminte, pesticide etc. Deci nu este exagerat faptul că civilizaţia contemporană depinde, de fapt, de existenţa surselor naturale de hidrocarburi şi de posibilităţile de exploatare a lor.

Remarcă

Ecologie – ştiinţa care studiază interacţiunea dintre organisme şi mediul lor de viaţă.

Centralele termice de pe glob „ard" timp de un an o cantitate de gaz natural, petrol şi cărbuni, pe care natura a creat-o timp de un milion de ani. Conform aprecierilor savanţilor, rezervele de aceşti combustibili se vor epuiza în cîteva zeci de ani! A avut dreptate chimistul rus D.I. Mendeleev, afirmînd, la mijlocul secolului al XIX-lea, că petrolul nu trebuie folosit drept combustibil; a arde petrolul înseamnă a arde hîrtii de valoare.

O altă problemă în legătură cu utilizarea resurselor energetice este poluarea mediului înconjurător. De exemplu, la arderea incompletă a unei tone de benzină, din motoarele cu ardere internă se elimină pînă la 0,5 tone de oxid de carbon (II) şi alte gaze poluante. La arderea diverselor tipuri de combustibil, atmosfera este poluată de oxizi de azot şi sulf, cenuşă, care conţin metale grele ş.a.

Problema ecologică poate fi soluţionată pe calea elaborării unor noi surse de energie: nucleară, solară, a vîntului, valurilor mării ş. a., utilizării raţionale şi economicoase a energiei existente, elaborîndu-se în acest scop noi tehnologii de exploatare.

Evaluare

Răspundeţi

1. Numiţi sursele naturale de hidrocarburi şi zonele geografice de localizare a lor.
2. Specificaţi conţinutul gazului natural şi al gazului însoţitor sub aspectele cantitativ şi calitativ. În ce scopuri sînt utilizate ele?
3. Ce componente ale gazului natural au izomeri? Scrieţi formulele şi denumirile lor.

Explicaţi

4. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor, cu ajutorul cărora din metan se obţin: a) acetilenă; b) derivaţi halogenaţi; c) negru de fum şi hidrogen; d) gaz de sinteză.
5. Cum pot fi valorificate componentele petrolului?
6. Numiţi fracţiile formate la distilarea petrolului. Care din ele conţin: a) pentan; b) decan; c) eicosan ($C_{20}H_{42}$)?
7. Din care fracţie şi în ce mod se obţine parafina din petrol?
8. În ce scop se efectuează cracarea?
9. Arătaţi asemănările şi deosebirile dintre procesul de distilare şi cel de cracare.

10. Alcătuiți schema transformărilor posibile la cracarea hidrocarburii $C_{16}H_{34}$.
11. Explicați procesul de aromatizare şi scrieți schema de transformare a heptanului în toluen.

Rezolvați

12. Căldura de ardere a metanului este de 55000 kJ/kg. Determinați efectul termic al reacției de ardere (în kJ/mol).
13. Calculați volumul de metan necesar la obținerea hidrogenului, care se consumă la producerea unei tone de amoniac.
14. Indicați prin săgeți temperaturile de fierbere ale componentelor petrolului:

propan	98°C
pentan	151°C
heptan	36°C
nonan	–42°C

15. De cîte trenuri a cîte 20 de cisterne fiecare va fi nevoie pentru a transporta 75 mii tone de petrol, dacă o cisternă are capacitatea de 60 t?
16. Ați efectuat vreodată o sinteză de unul singur (independent)? Dacă nu, aprindeți o lumînare din parafină şi meditați lîngă ea în tăcere. Scrieți apoi ecuația reacției de ardere a parafinei ($C_{18}H_{38}$). Nu uitați să indicați degajarea de căldură Q.

Activitate în grup

17. Utilizînd datele din *figura 5.5*, stabiliți regiunea:
a) cea mai bogată în petrol;
b) cu cea mai mare cantitate de petrol pe cap de locuitor;
c) care importă (sau exportă) cea mai mare cantitate de petrol?

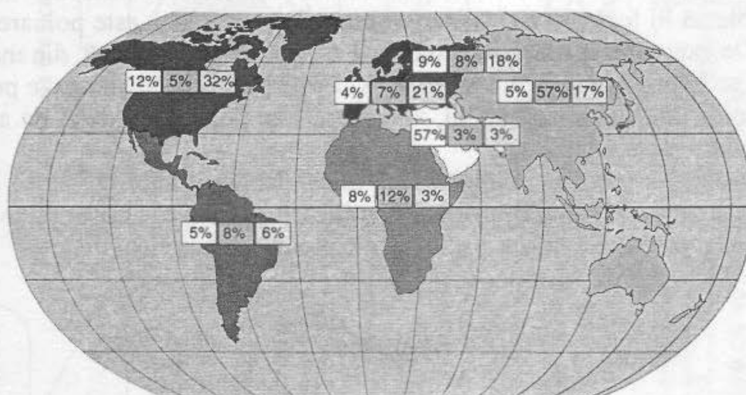


Fig. 5.5. Distribuția regională a rezervei de petrol (a), densității populației (b) şi consumului de petrol (c) pe plan mondial (situate în ordinea a b c)

Să reținem!

➢ Gazul natural, petrolul şi cărbunii conțin amestecuri de hidrocarburi, care pot fi separate în fracții prin distilare.
➢ Din petrol se obțin fracțiile: benzina, ligroina, gazul lampant, motorina şi reziduul – păcura.
➢ Păcura este supusă parțial distilării în vid (cu obținere de motorină, lubrifianți, vaselină, parafină).
➢ Cracarea păcurii permite obținerea benzinei calitative.

Compuşi oxigenaţi

În capitolele precedente au fost examinate diverse tipuri de hidrocarburi saturate şi nesaturate, cu catenele deschisă şi ciclică. Ele constituie fundamentul, de la care pornesc *clasele de compuşi organici*. Tipul clasei este determinat de caracterul grupei funcţionale din moleculă (vezi *Clasificarea compuşilor organici*, cap.1).

După natura heteroatomului din moleculă (Hal, O, N ş.a.), deosebim *compuşi halogenaţi, oxigenaţi, azotaţi* etc.



Grupă funcţională este grupa de atomi ce conferă moleculei de substanţă anumite proprietăţi.
Heteroatom este atomul organogen diferit de carbon şi hidrogen (de exemplu, halogen, oxigen, azot, sulf, fosfor etc.).

Compuşii halogenaţi au fost examinaţi mai detaliat la tema *Halogenoalcanii*. Pe parcurs, studiind alte tipuri de hidrocarburi, ne-am convins că există derivaţi halogenaţi ciclici, nesaturaţi şi aromatici, care au anumite caracteristici specifice halogenoalcanilor.

Compuşii oxigenaţi sînt foarte numeroşi, pentru că atomul de oxigen intră în componenţa diverselor grupe funcţionale: –OH, –O–, –CH=O ş.a.

Principalele clase de compuşi, care fac parte din grupul mare de compuşi oxigenaţi, sînt alcoolii, eterii, fenolii, aldehidele, cetonele, acizii, esterii, grăsimile, hidraţii de carbon.

Compuşii ce conţin grupe hidroxil OH au fost incluşi în categoria alcoolilor şi fenolilor.

6. Alcoolii şi fenolii

6.1. Alcanolii. Caracteristica generală şi obţinerea

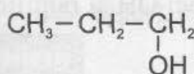


Compuşii organici ce conţin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil legate de atomi de carbon hibridizaţi sp^3 se numesc *alcooli*.

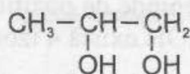
Noţiuni-cheie
Alcooli
monohidroxilici,
polihidroxilici,
primari,
secundari,
terţiari
Fermentare
Hidratare

Clasificarea alcoolilor. După numărul grupelor OH, alcoolii se împart în *mono-* (una), *di-* (două), *polihidroxilici* (mai multe grupe OH).

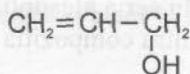
Conform naturii catenei carbonice de care este legată grupa OH, alcoolii pot fi *saturaţi* sau *nesaturaţi*.



alcool monohidroxilic saturat



alcool dihidroxilic saturat



alcool monohidroxilic nesaturat

Potrivit naturii atomului de carbon (vezi *pag.20*) de care este legată grupa OH, deosebim alcooli *primari, secundari* şi *terţiari*.

Alcoolii monohidroxilici saturaţi provin de la alcani, prin substituirea unui atom de hidrogen cu grupa OH. De aceea ei mai sînt denumiţi *alcanoli* (*-ol* este sufixul pentru denumirea clasei de alcooli):

Alcani	Alcanoli
CH_4	CH_3–OH
CH_3–CH_3	CH_3–CH_2–OH

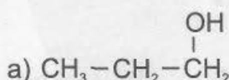
Seria omoloagă, nomenclatura, izomeria. Formula generală a alcanolilor, $C_nH_{2n+1}OH$, rezultă din cea a alcanilor, în care un atom de hidrogen este substituit prin grupa OH.

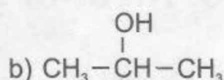
Primii reprezentanţi ai seriei omoloage şi denumirile lor sînt redate în *tabelul 6.1*. Conform nomenclaturii *sistematice*, denumirea alcoolului este alcătuită din numele alcanului corespunzător şi sufixul *-ol*. În tabel sînt indicate şi denumirile *istorice*, care conţin cuvîntul *alcool*, numele grupei alchil respective şi sufixul *-ic*.

Tabelul.6.1. **Primii reprezentanţi ai seriei omoloage a alcanolilor**

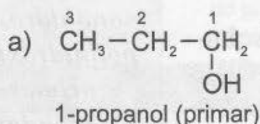
Formula		Denumirea		T_f °C
moleculară	structurală	sistematică	istorică	
CH_3OH	CH_3–OH	Metanol	Alcool metilic	65
C_2H_5OH	CH_3–CH_2–OH	Etanol	Alcool etilic	78
C_3H_7OH	CH_3–CH_2–CH_2–OH	1-Propanol	Alcool propilic	97
C_3H_7OH	CH_3–CH(OH)–CH_3	2-Propanol	Alcool izopropilic	82

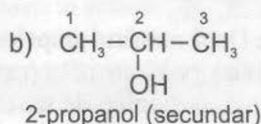
Începînd cu C_3H_7OH, apar mai multe variante de scriere a formulei de structură, deci există mai mulţi izomeri. De exemplu:



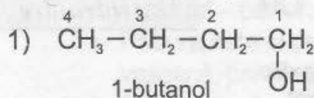


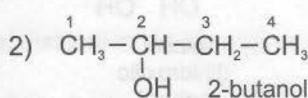
La denumirea alcanolilor mai superiori decît etanolul, locul grupei hidroxil va fi specificat prin cifra corespunzătoare atomului de carbon din catenă, de care este legată grupa hidroxil. La rîndul ei, catena (cea mai lungă) se va numerota din capătul unde este mai aproape grupa OH. Izomerii cu formula moleculară C_3H_7OH se numesc:

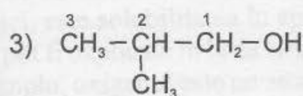




Numărul izomerilor în seria alcanolilor depinde de poziţia grupei OH şi ramificarea catenei. De exemplu, pentru compoziţia C_4H_9OH există 4 izomeri:

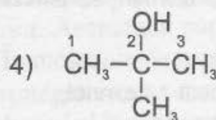






3) $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_2-OH$

2-metil-1-propanol

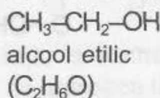


4) $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}(OH)(CH_3)-\overset{3}{C}H_3$

2-metil-2-propanol

Constatăm că izomerii 1) şi 3) sînt alcooli primari, 2) secundar şi 4) terţiar.

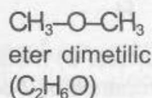
Pentru alcooli este posibilă şi izomeria *funcţională*. În continuare vom vedea că prin deshidratarea alcoolilor se obţin *eteri*. Aceştia sînt izomeri de clasă cu alcoolii. De exemplu:



CH_3-CH_2-OH

alcool etilic

(C_2H_6O)



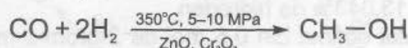
CH_3-O-CH_3

eter dimetilic

(C_2H_6O)

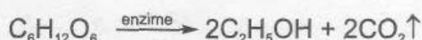
Metode de obţinere. Cea mai mare importanţă practică o au alcoolii metilic şi etilic.

1. În industrie metanolul este obţinut din gazul de sinteză (vezi şi *pag.25*).



$$CO + 2H_2 \xrightarrow[ZnO,\ Cr_2O_3]{350^\circ C,\ 5-10\ MPa} CH_3-OH$$

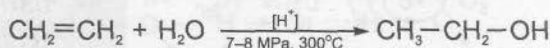
2. Cea mai veche metodă de sinteză a alcoolului etilic este fermentarea produselor zaharoase ce conţin glucoză (strugurii, prunele, merele etc.). Reacţia este catalizată de enzime:



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzime} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

Prin această metodă alcoolul etilic poate fi obţinut şi din alte materii prime: grîne, deşeuri de la prelucrarea lemnului, care sînt mai întîi supuse hidrolizei pînă la glucoză, apoi fermentării alcoolice (vezi şi tema *Hidraţii de carbon*).

3. Alcoolul etilic tehnic se produce în cantităţi mari prin hidratarea acidă a etenei (eliminate din gazele de prelucrare a petrolului):



$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[7-8\ MPa,\ 300^\circ C]{[H^+]} CH_3-CH_2-OH$$

Sarcini imediate

Scrieţi ecuaţia reacţiei de hidratare a 1-butenei.

Metoda respectivă este aplicată şi la obţinerea altor alcooli în baza alchenelor accesibile.

4. Hidroliza bazică a derivaţilor halogenaţi reprezintă o metodă generală de obţinere a alcoolilor:



$$C_nH_{2n+1}X + NaOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + NaX$$

5. Mai tîrziu, studiind capitolul 7, vom vedea că alcoolii se obţin şi prin reducerea compuşilor carbonilici.

Evaluare

Răspundeţi

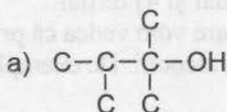
1. Enumeraţi clasele cunoscute de compuşi organici care alcătuiesc compuşii oxigenaţi. Ce grupe funcţionale intră în componenţa moleculei lor?
2. Alcătuiţi formula electronică şi cea de structură pentru etanol. Indicaţi: a) tipul hibridizării atomilor de carbon; b) unghiul dintre legăturile σ C–O şi O–H; c) polaritatea legăturilor (prin săgeţi); d) repartizarea densităţii electronice la atomi în grupa O–H (prin $\delta+$, $\delta-$).

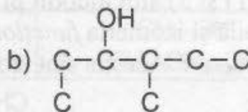
Explicaţi

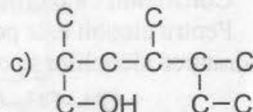
3. Scrieţi formulele de structură şi numiţi izomerii alcanolici cu formulele moleculare: a) C_3H_8O; b) C_4H_9OH; c) $C_5H_{11}OH$ (8 izomeri).
Arătaţi alcoolii primari, secundari, terţiari.

4. În ce relații (de omologi sau izomeri) se află alcanolii:
a) metanol ÷ 1-propanol;
b) 1-propanol ÷ 2-propanol;
c) 2-metil-2-pentanol ÷ 2-metil-3-hexanol;
d) 2,3-dimetil-1-butanol ÷ 2-heptanol.

5. Completați formulele, numiți alcoolii și specificați care din ei este primar, secundar sau terțiar:







6. Din compuși anorganici obțineți: a) metanol; b) etanol.
7. Din propan obțineți: a) 1-propanol; b) 2-propanol.

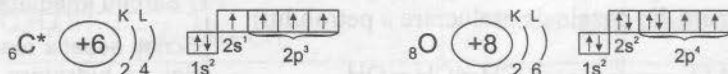
Rezolvați

8. Stabiliți formula de structură posibilă a unei substanțe organice, molecula căreia conține 52,174% de carbon și 13,043% de hidrogen.
9. Calculați masa alcoolului obținut din 0,5 mol de 2-brom-2-metil butan la randamentul de 65%. Scrieți formulele de structură ale izomerilor alcanolici posibili. Ce produs secundar se obține concomitent cu alcoolul?

6.2. Proprietățile alcanolilor și utilizarea lor

Noțiuni-cheie
Legătură de hidrogen
Aciditate
Bazicitate
Esterificare
Deshidratare
Oxidare
Nocivitate

Structura și proprietățile fizice. Să ne reamintim structurile electronice ale atomilor de carbon (în starea excitată) și de oxigen:



Atomul de carbon are 4 orbitali de valență hibridizați sp^3, dispuși sub un unghi de 109°28′, iar oxigenul are 2 orbitali *p*, perpendiculari unul față de celălalt. Întrepătrunderea orbitalilor de valență ai atomilor de carbon, oxigen și hidrogen la formarea legăturilor σ C–H, C–O și O–H în molecula de metanol este redată în *figura 6.1.*

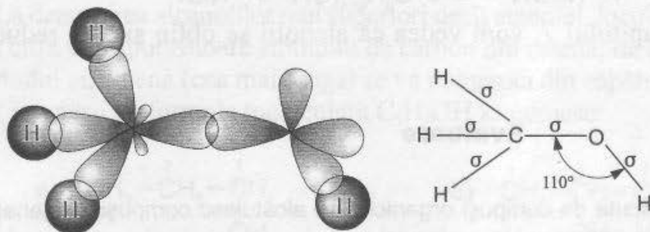
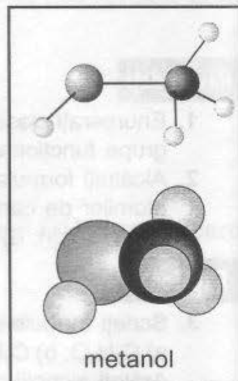


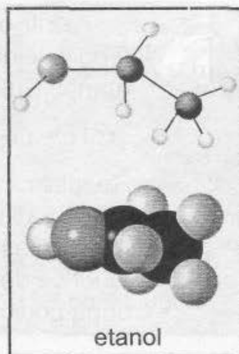
Fig. 6.1. Formarea legăturilor σ în molecula de metanol

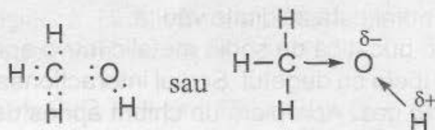


Legăturile chimice C–O și O–H sînt situate sub un unghi de 110°. În molecula de apă unghiul este asemănător (105°).

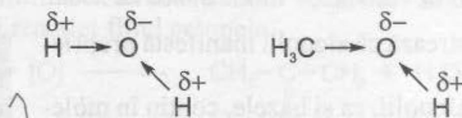
Examinînd *tabelul 6.1*, observăm că primii alcanoli din seria omoloagă nu sînt gazoși (precum sînt alcanii corespunzători), ci sînt substanțe lichide cu puncte relativ înalte de fierbere.

O altă caracteristică, nemenționată pînă aici pentru compușii organici, este solubilitatea în apă a alcoolilor. Asemenea particularități pot fi explicate în baza structurii lor. În molecula de metanol, de exemplu, oxigenul este un atom cu electronegativitate pronunțată și de aceea formează legături polare cu carbonul și hidrogenul:

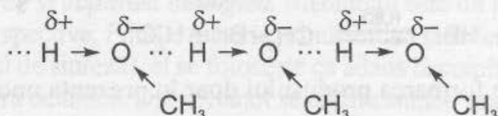

etanol



În consecință, la atomul de oxigen se creează un exces ($\delta -$), iar la atomul de hidrogen un deficit ($\delta +$) de densitate electronică. Aceeași distribuire este și în molecula de apă:



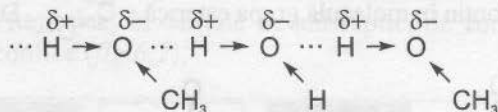
Între moleculele de alcool se realizează o atracție electrostatică (ca între cele de apă), numită *legătură de hidrogen*.



Remarcă

Legătura de hidrogen este de 10–15 ori mai slabă decît cea chimică obișnuită, dar influențează mult proprietățile alcoolilor.

La dizolvarea în apă a alcoolilor inferiori, se formează legături de hidrogen între moleculele de alcool și cele de apă:



Cu mărirea lungimii grupei alchil din molecula de alcool, scade solubilitatea lui în apă, deoarece crește ponderea părții nepolare a moleculei.



Pentru a stabili solubilitatea unei substanțe organice în apă sau în dizolvanți organici, nu este neapărat necesar să efectuăm încercări în laborator. Este suficient să utilizăm cunoștințele teoretice acumulate pînă acum. Examinăm structura moleculei de substanță și conchidem privitor la polaritatea sau nepolaritatea ei. Apoi aplicăm principiul solubilității: *similarul în similar*. Aceasta înseamnă că nepolarul este solubil în nepolar (dizolvanții organici nepolari – hexan, benzen), iar polarul în polar (apă, alcool, acetonă).

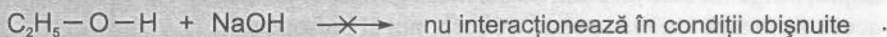
Temperaturile de fierbere ale alcoolilor cresc o dată cu mărirea masei lor moleculare (*tab. 6.1*). Alcoolii sînt mai ușori ca apa ($\rho < 1$), cei inferiori avînd un miros specific.

Proprietățile chimice. Alcoolii nu manifestă activitate chimică pronunțată, dar sînt mai activi decît alcanii corespunzători datorită prezenței în molecula lor a grupei hidroxil.

1. *Aciditatea alcoolilor*. În molecula de alcool legătura O–H este polarizată și hidrogenul mobil poate fi substituit la acțiunea agenților bazici. În asemenea caz compusul manifestă *aciditate*. Să verificăm experimental aciditatea alcoolilor.



A. Într-o eprubetă cu 1 ml soluție diluată de NaOH introducem o picătură de fenolftaleină și la amestecul zmeuriu adăugăm cu picătura prin agitare 1-2 ml etanol. Culoarea nu dispare, deci nu are loc nici o reacție.



$$C_2H_5-O-H + NaOH \not\longrightarrow$$ nu interacționează în condiții obișnuite .

Rezultă că alcoolii nu manifestă aciditate vădită.

B. Să introducem o bucățică de sodiu metalic într-o eprubetă cu 1 ml etanol și să astupăm eprubeta cu degetul. Sodiul interacționează; de pe suprafața lui se degajă bule de gaz. Apropiem un chibrit aprins de gura eprubetei și după pocnitura ușoară ne convingem că se elimină hidrogen:



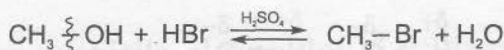
$$2C_2H_5-O-H + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5-O-Na + H_2$$

etoxid de sodiu

Această experiență demonstrează că alcoolii manifestă proprietăți slabe de acid.

Alcoolii sînt acizi și baze slabe, iar mediul lor de reacție (pH) este neutru.

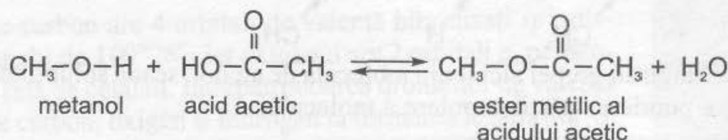
2. *Bazicitatea alcoolilor.* Alcoolii, ca și bazele, conțin în moleculă grupa hidroxil, dar nu manifestă proprietăți de baze. Reacția alcoolilor cu hidracizii decurge lent și este reversibilă:



$$CH_3-OH + HBr \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3-Br + H_2O$$

Echilibrul poate fi deplasat spre formarea produsului doar în prezența unor agenți higroscopici.

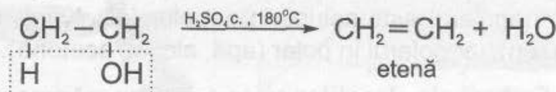
3. *Esterificarea.* La interacțiunea alcoolilor cu acizii minerali oxigenați sau cu acizii carboxilici se formează produși ce conțin în moleculă grupa esterică $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O-\end{smallmatrix}$. De exemplu:



$$CH_3-O-H + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

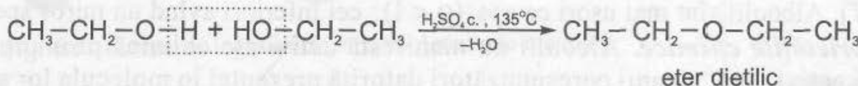
metanol — acid acetic — ester metilic al acidului acetic

4. *Deshidratarea.* La încălzire cu agenți de deshidratare (H_2SO_4, H_3PO_4, Al_2O_3), alcoolii elimină apă. Procesul poate decurge pe două căi, în funcție de condiții: la temperaturi mai înalte are loc *deshidratarea intramoleculară* cu formare de alchene, iar la temperaturi mai joase în exces de alcool prevalează *deshidratarea intermoleculară* cu formare de eteri:



$$\underset{H}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{H_2SO_4 c., 180°C} CH_2=CH_2 + H_2O$$

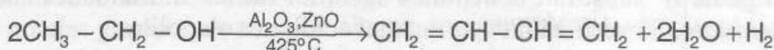
etenă



$$CH_3-CH_2-O-H + HO-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4 c., 135°C} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

eter dietilic

În anumite condiții etanolul poate fi supus concomitent deshidratării și dehidrogenării (metoda lui Lebedev de sinteză a butadienei):

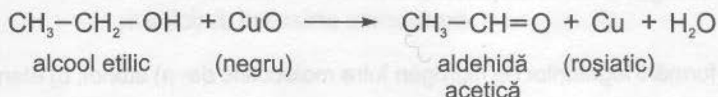


$$2CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[425°C]{Al_2O_3, ZnO} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

5. Oxidarea



Să călim o spirală de cupru în flacăra spirtierei (ea se înnegreşte de la formarea oxidului de cupru CuO), apoi, fierbinte, să o introducem într-o eprubetă cu puţin etanol. Observăm că spirala îşi recapătă luciul şi culoarea galben-roşiatică, iar din gura eprubetei se simte un miros plăcut de mere necoapte.



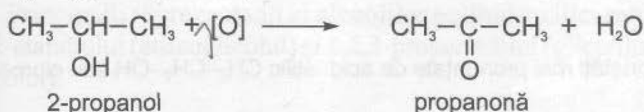
$$CH_3-CH_2-OH + CuO \longrightarrow CH_3-CH=O + Cu + H_2O$$

alcool etilic (negru) aldehidă acetică (roşiatic)

Sarcini imediate

Alcoolii ard cu o flacără luminoasă. Urmăriţi cum arde fitilul spirtierei, în care se află alcool etilic denaturat (*denaturat* – cu adaosuri nocive). Scrieţi ecuaţia reacţiei de ardere.

La oxidarea alcoolilor primari se formează aldehide, care, la rîndul lor, se transformă în acizi. Alcoolii secundari se oxidează mai greu, produşii reacţiei fiind cetonele:



$$CH_3-\underset{\large OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3-\underset{\large O}{\underset{||}{C}}-CH_3 + H_2O$$

2-propanol propanonă

Atenţie !

Un volum de 5–10 ml de metanol provoacă orbirea, iar 20–25 ml cauzează moartea. Limita concentraţiei admisibile (LCA) a metanolului constituie 5 mg/m^3.

Utilizarea şi acţiunea biologică. Metanolul este un produs chimic cu mari perspective. Fiind o materie primă ieftină şi accesibilă (se obţine din gazul de sinteză), el se foloseşte ca adaos la combustibil pentru a-i mări cifra octanică. Din metanol se obţin cantităţi mari de aldehidă formică (utilizată la producerea răşinilor fenolformaldehidice).

Etanolul constituie materia primă în sinteza aldehidei acetice, acidului acetic, eterului dietilic, butadienei ş.a. El este folosit ca dizolvant de lacuri, coloranţi, preparate medicinale şi parfumerice, în calitate de antiseptic, de component al berii, vinului şi al altor băuturi alcoolice (*fig.6.2*).

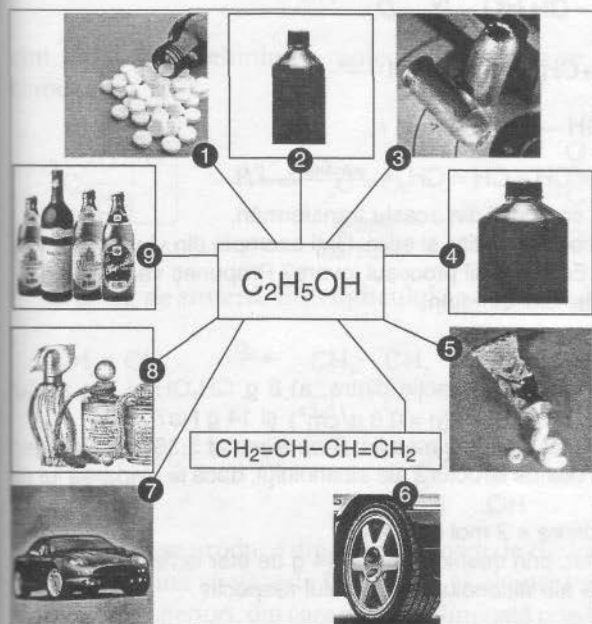


Fig. 6.2. Domeniile de utilizare a etanolului:

1 – preparate medicinale;
2 – dizolvanţi;
3 – praf de puşcă;
4 – acid acetic;
5 – coloranţi;
6 – cauciuc butadienic;
7 – combustibil pentru motoare;
8 – articole de parfumerie;
9 – băuturi alcoolice, vinuri, bere

Acţiunea biologică. Metanolul este foarte nociv, se dizolvă bine în serul fiziologic şi în sînge, pătrunde uşor în organismul uman.

Alcoolul etilic are o nocivitate mai mică (LCA=1000 mg/m[3]), dar este primejdios din cauza proprietăţilor de narcotic. Folosirea excesivă a băuturilor alcoolice poate avea consecinţe grave: scăderea imunităţii organismului, creşterea riscului de apariţie a bolilor incurabile.

Evaluare

Răspundeţi

10. Care este schema formării legăturilor de hidrogen între moleculele de: a) etanol; b) etanol şi apă?

11. Descrieţi proprietăţile alcanolilor de: a) acid; b) bază. Argumentaţi scriind ecuaţiile reacţiilor.

12. Scrieţi formulele de structură pentru: a) metoxidul de sodiu; b) etoxidul de magneziu; c) metoxidul de aluminiu.

Explicaţi

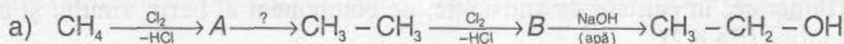
13. Care alcool manifestă proprietăţi mai pronunţate de acid: etilic $CH_3–CH_2–OH$ sau cloroetilic $ClCH_2–CH_2–OH$?
Argumentaţi folosind efectele inductive ale atomilor în molecule.

14. Pentru 1-propanol scrieţi ecuaţiile reacţiilor de: a) esterificare cu acid acetic; b) deshidratare intramoleculară; c) deshidratare intermoleculară; d) oxidare; e) ardere.

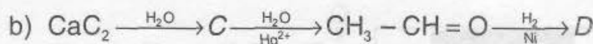
15. Prin deshidratarea etanolului (cu H_2SO_4 conc.) la 140°C se formează un amestec de etenă şi eter dietilic. Scrieţi ecuaţia acestei reacţii. Ce se va forma, dacă în loc de etanol se va lua: a) 1-propanol; b) 2-propanol; c) amestec de etanol şi 1-propanol?

16. Care din izomerii alcanolici cu formula moleculară C_4H_9OH se oxidează mai uşor? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor. Arătaţi oxidantul şi reducătorul.

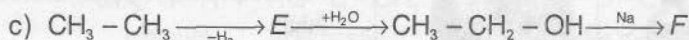
17. Efectuaţi transformările scriind ecuaţiile reacţiilor:



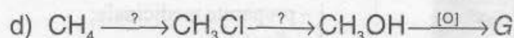
a) $CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} A \xrightarrow{?} CH_3-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} B \xrightarrow[(apă)]{NaOH} CH_3-CH_2-OH$



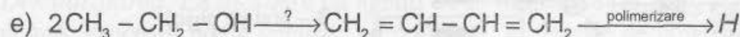
b) $CaC_2 \xrightarrow{H_2O} C \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} CH_3-CH=O \xrightarrow[Ni]{H_2} D$



c) $CH_3-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} E \xrightarrow{+H_2O} CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{Na} F$



d) $CH_4 \xrightarrow{?} CH_3Cl \xrightarrow{?} CH_3OH \xrightarrow{[O]} G$



e) $2CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{?} CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{polimerizare} H$

Specificaţi substanţele *A–H.* Numiţi compuşii din aceste transformări.

18. Descrieţi domeniile de utilizare a alcoolilor metilic şi etilic. Daţi exemple din viaţa cotidiană.

19. Din 1-propanol obţineţi 2-propanol. Este posibil procesul invers? Propuneţi variante.

20. Indicaţi trei căi de obţinere a cloroetanului din etan.

Rezolvaţi

21. Ce volum de hidrogen (c.n.) se formează în reacţia dintre: a) 8 g CH_3OH şi 7 g sodiu; b) 0,5 mol C_2H_5OH şi 10 g Na; c) 20 ml CH_3OH ($\rho = 0,8\ g/cm^3$) şi 14 g Na?

22. Un alcanol cu masa de 18 g a fost tratat cu sodiu metalic. S-au eliminat 3,36 l de hidrogen (c.n.). Stabiliţi formula moleculară şi cea de structură ale alcanolului, dacă la oxidarea lui se formează o aldehidă.

23. Ce volum de aer se consumă la arderea a 2 mol de etanol?

24. Un alcanol cu masa de 6,9 g a format, prin deshidratare, 4,44 g de eter la randamentul de 80%. Stabiliţi formulele de structură ale alcanolului şi eterului respectiv.

Să reținem!

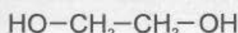
- Alcanolii conțin în moleculă grupa OH legată de Csp^3.
- Ei se obțin prin hidroliza derivaților halogenați, hidratarea alchenelor. Metanolul se obține din gazul de sinteză, etanolul – prin fermentarea glucozei.
- Alcoolii interacționează cu sodiul, hidracizii, se deshidratează, esterifică, oxidează.
- Alcoolii se utilizează ca dizolvanți în sinteza organică. Etanolul este folosit în medicină, industria alimentară.

6.3. Alcoolii polihidroxilici saturați

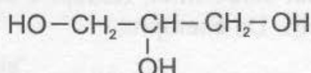
Noțiuni-cheie

Etilenglicol
Aciditate
Glicoli
Glicerină
Alcooli polihidroxilici

Moleculele acestor alcooli conțin două și mai multe grupe OH. Principalii reprezentanți ai alcoolilor polihidroxilici saturați sînt 1,2-etandiolul (etilenglicolul) și 1,2,3-propantriolul (glicerina sau glicerolul):



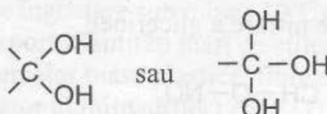
1,2-etandiol (etilenglicol)



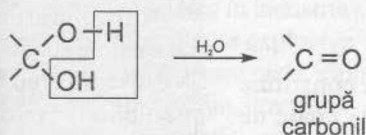
1,2,3-propantriol (glicerină)

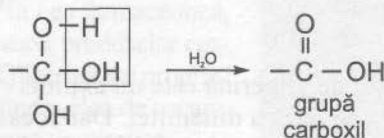
În molecula de alcool polihidroxilic grupele OH sînt legate de atomi de carbon diferiți. Compușii cu fragmente:

Alcoolii dihidroxilici se mai numesc *glicoli*.

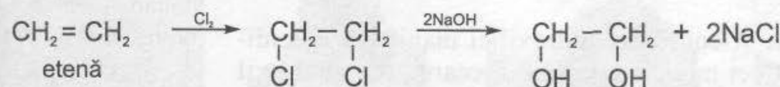


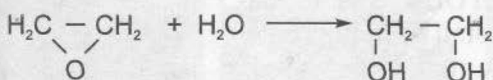
sînt instabili. Ei elimină o moleculă de apă și se transformă în compuși carbonilici sau carboxilici:





Metode de sinteză. Etilenglicolul se obține industrial din etenă și din oxid de etenă:



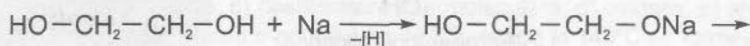


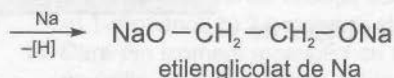
Glicerina se produce din propenă, care, la rîndul său, se obține la cracarea petrolului. În natură glicerina se găsește în grăsimi și uleiuri sub formă de esteri (gliceride) ai acizilor carboxilici superiori, din care poate fi eliminată prin hidroliză (vezi tema *Grăsimile, pag.129*).

Proprietățile fizice. Etandiolul și propantriolul sînt lichide vîscoase, dulci la gust, mai grele ca apa. Prezența mai multor grupe hidroxil în molecula glicolilor sporește numărul legăturilor de hidrogen, ceea ce determină mărirea solubilității în apă, precum și a temperaturilor de fierbere. Ne convingem de aceasta comparînd punctele de fierbere ale unor compuși cu același număr de atomi de carbon:

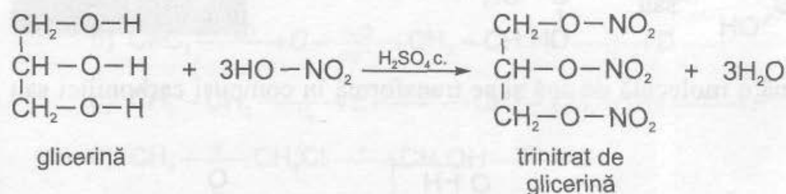
CH_3-CH_3 $T_f = -88°C$	CH_3-CH_2-OH $T_f = +78°C$	$HO-CH_2-CH_2-OH$ $T_f = +197°C$
$CH_3-CH_2-CH_3$ $T_f = -42°C$	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ $T_f = +97°C$	$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ $T_f = +290°C$

Proprietățile chimice. Alcoolii polihidroxilici manifestă proprietăți chimice asemănătoare cu cele ale alcoolilor monohidroxilici. Ei interacționează cu metalele active, hidracizii, acizii oxigenați și cei carboxilici. Reacțiile decurg în etape cu formarea derivaților mono-, di-, polisubstituiți. De exemplu:


$$HO-CH_2-CH_2-OH + Na \xrightarrow[-[H]]{} HO-CH_2-CH_2-ONa \rightarrow$$


$$\xrightarrow[-[H]]{Na} NaO-CH_2-CH_2-ONa$$
etilenglicolat de Na

Importanță industrială are procesul de nitrare a glicerinei:


$$\begin{matrix} CH_2-O-H \\ | \\ CH-O-H \\ | \\ CH_2-O-H \end{matrix} + 3HO-NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4 c.} \begin{matrix} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{matrix} + 3H_2O$$
glicerină — trinitrat de glicerină

Trinitratul de glicerină este un exploziv puternic și constituie componenta de bază a dinamitei. Dar această substanță poate nu doar să curme viața omului, ci și să o salveze. Ea are proprietatea de a dilata vasele sangvine și este recomandată bolnavilor cardiaci.

Particularitățile. Alcoolii polihidroxilici manifestă o aciditate mai mare decît cei monohidroxilici. Fiecare grupă hidroxil simte influența electronoacceptoare a grupei OH vecine. În consecință, legăturile O–H sînt polarizate și atomii de hidrogen devin mai labili.

Alcoolii polihidroxilici, avînd proprietăți mai acide, interacționează cu hidroxizii metalelor grele. Reacția cu hidroxidul de cupru servește ca *probă de identificare* a alcoolilor polihidroxilici cu grupele OH învecinate.

Știați că...

Nitroglicerina, care este o substanță explozivă greu de manipulat, a fost descoperită în 1847 de către chimistul italian Ascanio Sobrero (1812–1888).

Soluția de 1% de trinitrat de glicerină este administrată în cazul maladiilor cardiace ca agent de dilatare a vaselor sangvine.



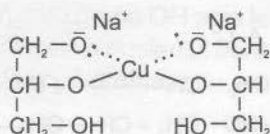
Să adăugăm într-o eprubetă cîteva picături de soluție de NaOH peste 1 ml de soluție de $CuSO_4$. În sedimentul albastru-deschis format punem 1-2 picături de glicerină. La agitarea energică, observăm că sedimentul se dizolvă şi soluția se întunecă, ceea ce demonstrează că a avut loc interacțiunea. Schematic ecuația poate fi redată astfel:



glicerat de Cu (solubil)



În realitate structura produsului este mai complexă. La atomul de Cu se coordonează 2 molecule de glicerină. Pentru cei interesați prezentăm structura reală, în care atomul de cupru are 2 legături chimice obişnuite şi 2 de caracter donor–acceptor:



Utilizarea. Etilenglicolul este folosit la pregătirea soluțiilor antigel (cu temperatura de înghețare sub minus 10°C) pentru radiatoarele unităților de transport. Cantități mari de etilenglicol se consumă la producerea diverselor mase plastice, fibre sintetice, articole de parfumerie (ca fixator al mirosurilor) etc.

Etilenglicolul este foarte nociv şi nu poate fi administrat sub nici o formă! El nu trebuie confundat cu *glicerina*, care nu este otrăvitoare.

Glicerina intră în componența grăsimilor şi a uleiurilor vegetale. Ea este întrebuințată pe larg în industria alimentară şi în cea farmaceutică, la producerea substanțelor explozive, maselor plastice, produselor cosmetice, unguentelor pentru piele, săpunurilor etc. Glicerina are proprietatea de a absorbi apa din atmosferă, astfel protejînd pielea de uscare. Datorită acestei proprietăți, ea se adaugă în vopseaua tipografică.



Alfred Nobel

(1833–1896)

Chimist şi industriaş suedez. Elaborează un procedeu de „îmblînzire" a nitroglicerinei, amestecînd-o cu nisip, obținînd astfel dinamita (1866). Prin comercializarea explozivelor, Nobel devine unul dintre cei mai bogați oameni din lume.

Premiul Nobel, cel mai prestigios premiu internațional, instituit de el printr-o dispoziție-testament, se decernează anual, începînd din 1901, pentru cele mai importante realizări în domeniile fizicii, chimiei, medicinei, literaturii şi pentru politica de promovare a păcii. Din 1969 se acordă şi pentru rezultatele deosebite obținute în domeniul ştiințelor economice.

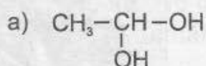


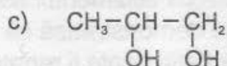
Utilizarea explozivelor la demolarea construcțiilor

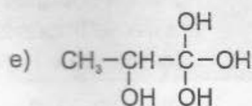
Evaluare

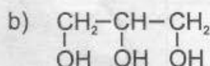
Explicați

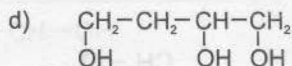
1. Examinați structurile și specificați care din ele sînt reale:

a) 

c) 

e) 

b) 

d) 

2. Scrieți formulele de structură ale alcoolilor: a) 2-metil-2-propanol; b) 1,2-butandiol; c) 2-metil-2-butanol; d) 1,2,3-propantriol; e) 1-clor-2-metil-2,3-butandiol.
3. Scrieți formula de structură a unui alcool saturat trihidroxilic ce conține: a) 5-atomi de carbon; b) 10 atomi de hidrogen.
4. Care este influența reciprocă a grupelor OH învecinate din molecula de alcool polihidroxilic și cum se răsfrînge ea asupra proprietăților chimice?
5. Descrieți proba de identificare a alcoolilor polihidroxilici (cu grupele OH învecinate) folosind etilenglicolul. Scrieți ecuația reacției, numiți produsul.
6. Scrieți ecuațiile reacțiilor de nitrare a toluenului și glicerinei. Prin ce se aseamănă produșii formați?
7. Alegeți primul omolog al glicerinei și scrieți pentru el formulele de structură și denumirea izomerilor posibili.
8. Efectuați transformările și numiți compușii *A–C*:

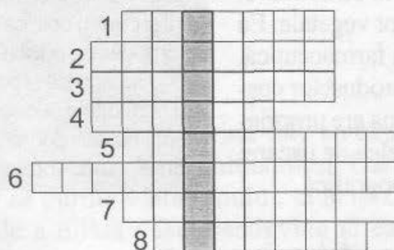
a) $CH_2=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} A \xrightarrow{?} HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{Cu(OH)_2} B$

b) $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{?} CH_2=CH_2 \xrightarrow{?} HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{2Na} C$

9. Cum poate fi determinat conținutul a 4 eprubete în care se află: a) hexenă; b) benzen; c) etanol; d) 1,2-etandiol? (Țineți cont de solubilitatea în apă a acestor compuși.)
10. În laborator s-a comis o greșeală: într-un vas cu benzen s-au turnat niște resturi de glicerină și etilenglicol. Cum pot fi îndepărtate aceste impurități din benzen?

Activitate în grup

11. Completați careurile și veți citi pe verticală denumirea veche a alcoolului metilic:



1. Conțin în moleculă grupa OH, legată de Csp^3.
2. Alcooli monohidroxilici saturați.
3 și 4. Atomi în moleculele de hidrocarburi.
5 și 6. Cei mai simpli alcooli polihidroxilici.
7. Materia primă în sinteza industrială a glicerinei.
8. Se obțin la oxidarea alcoolilor primari.

Să reținem!

- Alcoolii polihidroxilici conțin în moleculă 2, 3 și mai multe grupe OH.
- Etilenglicolul se obține industrial din etenă, glicerina – din propenă.
- Ei manifestă proprietăți de alcanoli, dar au o aciditate mai mare.
- Proba de identificare – dizolvarea sedimentului de $Cu(OH)_2$ și întunecarea culorii albastre.

6.4. Fenolii

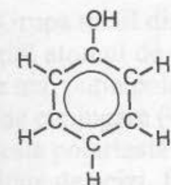


Compuşii organici ce conţin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil legate de nucleul benzenic se numesc *fenoli* sau *arenoli*.

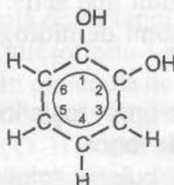
Noţiuni-cheie

Fenol
Influenţă reciprocă
Aciditate
Bromurare
Nitrare
Antiseptic
Protecţia mediului

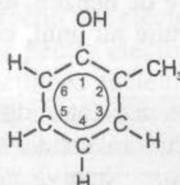
După numărul grupelor OH legate de nucleul benzenic, deosebim *fenoli mono-, di-, polihidroxilici*. În cazul fenolilor este aplicată mai frecvent nomenclatura istorică:



fenol (hidroxibenzen)



pirocatehină (1,2-dihidroxibenzen)

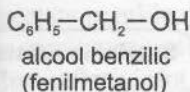


orto–cresol (1-hidroxi-2-metilbenzen)

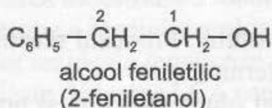


Compuşii în care grupa OH este legată de catena laterală a nucleului benzenic se numesc *alcooli aromatici*.

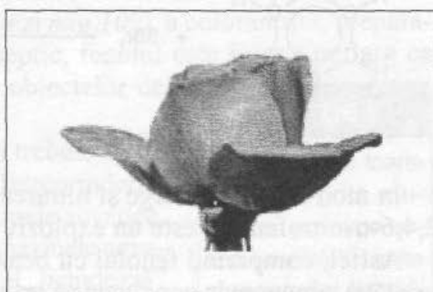
De exemplu:



$C_6H_5-CH_2-OH$
alcool benzilic (fenilmetanol)



$C_6H_5-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-OH$
alcool feniletilic (2-feniletanol)



Petalele de trandafir conţin alcool feniletilic

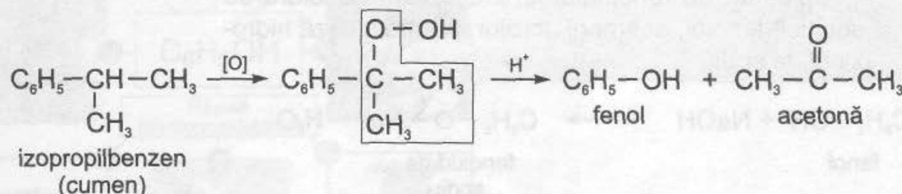
Alcoolul feniletilic este componentul de bază al uleiului de trandafir, fiind folosit în parfumerie.

După metodele de obţinere şi proprietăţile lor, alcoolii aromatici se aseamănă mult cu alcanolii, de aceea nu-i vom studia.

Primul şi cel mai important reprezentant al hidroxibenzenilor este fenolul.

Obţinerea fenolului. Fenolul se găseşte în produşii de cocsificare a cărbunelui de pămînt, de unde este extras.

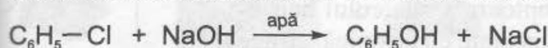
Pe cale chimică, fenolul este obţinut industrial din izopropilbenzen prin aşa-numita *metodă cumenică*, conform schemei:



$$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5-C(CH_3)(O-OH)-CH_3 \xrightarrow{H^+} C_6H_5-OH + CH_3-CO-CH_3$$

izopropilbenzen (cumen); fenol; acetonă

O altă metodă de sinteză a fenolului este hidroliza bazică a clorobenzenului:



$$C_6H_5-Cl + NaOH \xrightarrow{apă} C_6H_5OH + NaCl$$

Structura şi proprietăţile fenolului. Fenolul este o substanţă cristalină, incoloră, cu miros specific. În aer se oxidează şi capătă culoare roz. Se topeşte la +43°C. În apă se dizolvă la o încălzire slabă.

Comportamentul chimic al fenolului depinde mult de structura lui moleculară.

Molecula de fenol este alcătuită din două grupe: fenil C_6H_5 şi hidroxil OH. De aceea fenolul manifestă proprietăţi caracteristice benzenului şi alcoolilor.

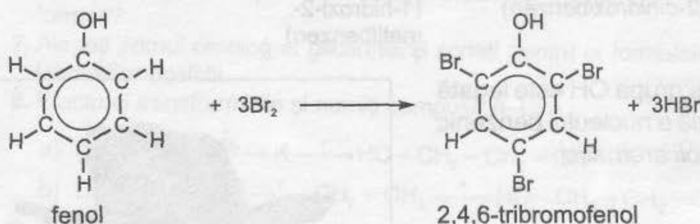
Fiind un compus aromatic, fenolul dă reacţii de substituţie în nucleu, dar, spre deosebire de benzen, este cu mult mai activ. În cadrul reacţiilor se substituie nu unul, ci trei atomi de hidrogen (din poziţiile 2,4,6).

AMINTIŢI-VĂ

Benzenul este un compus stabil şi participă mai uşor la reacţii de substituţie (nitrare, halogenare) decît de adiţie.



Să adăugăm cîteva picături de apă de brom roşiatică într-o eprubetă cu 1 ml soluţie de 3% de fenol. După agitare, vom observa dispariţia culorii; soluţia devine tulbure.



În mod similar decurge şi nitrarea fenolului. Produsul reacţiei 2,4,6-trinitrofenolul este un exploziv puternic.

Astfel, comparînd fenolul cu benzenul (după structură şi proprietăţi), ajungem la concluzia că grupa funcţională OH activizează nucleul benzenic în poziţiile 2,4,6. Întrucît influenţa grupelor în moleculă este reciprocă, să urmărim cum se răsfrînge acţiunea inversă – a nucleului benzenic asupra proprietăţilor grupei OH, considerată şi grupă alcoolică.

Sarcini imediate

Scrieţi ecuaţia reacţiei de nitrare a fenolului prin analogie cu nitrarea toluenului.

Studiind experimental alcoolii (*pag.90*), ne-am convins că ei sînt acizi foarte slabi şi nu interacţionează cu alcaliile. Să efectuăm aceeaşi probă cu soluţia de fenol.



Să picurăm soluţie apoasă de fenol (de 3%) într-o eprubetă cu soluţie diluată de NaOH, colorată în zmeuriu de 1-2 picături de fenolftaleină. Observăm decolorarea soluţiei; fenolul, asemeni acizilor, neutralizează hidroxidul de sodiu:

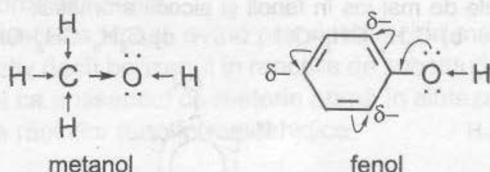


$$C_6H_5-OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5-O-Na + H_2O$$

fenol — fenoxid de sodiu

Fenolul manifestă *aciditate* mai pronunţată decît alcoolii. Aceasta se datorează influenţei electronoacceptoare a nucleului benzenic. Atomul de oxigen, fiind sărăcit în densitate electronică, atrage

mai puternic electronii legăturii sale cu hidrogenul, punîndu-l în libertate. Schematic, influența reciprocă a atomilor sau a grupelor de atomi în moleculele de metanol și fenol poate fi redată cu ajutorul efectelor inductiv (I) și de conjugare sau mezomer (M):



Grupa metil din molecula de metanol, prin efectul său electronodonor (+I), saturează parțial atomul de oxigen, micșorîndu-i afinitatea pentru electroni. Astfel, legătura O–H este mai puțin polarizată. În molecula de fenol acțiunea nucleului este inversă: prin efectul de conjugare (–M), indicat prin săgeată curbă, este sărăcit atomul de oxigen. Respectiv este polarizată legătura O–H și hidrogenul se poate desprinde sub formă de proton. În calitate de acizi, fenolii însă sînt mai slabi decît acizii carboxilici și cei minerali.



Probă de identificare. Într-o eprubetă cu 0,5 ml soluție de fenol adăugăm 2-3 picături de soluție de $FeCl_3$. Observăm colorarea amestecului în roșu.

Utilizarea fenolului și protecția mediului înconjurător. Fenolul servește ca materie primă la producerea rășinilor fenolformaldehidice (vezi *pag.109*), a coloranților, preparatelor medicinale. Datorită proprietății sale de antiseptic, fenolul este folosit pe larg ca preparat dezinfectant, precum și pentru protejarea obiectelor de anticariat din lemn (icoane, mobilier ș.a.) (*fig. 6.3*).

La producerea și utilizarea industrială a fenolului trebuie să fie respectate regulile de protecție a mediului ambiant. Întreprinderile care admit scurgerea apelor reziduale fenolice în bazinele acvatice, în rîuri și fîntîni sînt penalizate. Valoarea LCA pentru bazinele acvatice este de 0,001 mg/l. Fenolul nu doar poluează apa; el „lichidează" și oxigenul dizolvat în ea, oxidîndu-se conform schemei: ($C_6H_5OH+7O_2 \rightarrow 6CO_2+3H_2O$). În felul acesta fenolul contribuie la distrugerea lumii animale și celei vegetale acvatice.

Atenție !

Fenolul este foarte dăunător (irită mucoasa, produce arsuri pe piele). Limita concentrației admisibile (LCA) pentru fenol este de 5 mg/m^3.

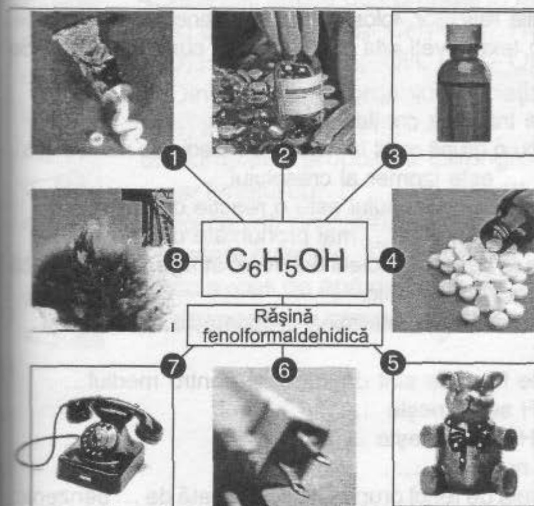


Fig. 6.3. Domenii de utilizare a fenolului:

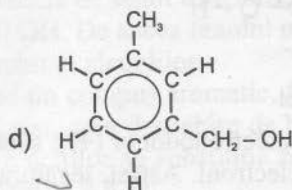
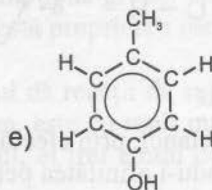
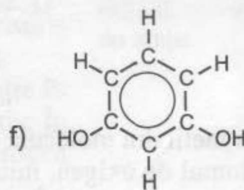
1 – coloranți;
2 – dezinfectanți;
3 – developanți;
4 – preparate medicinale;
5 – textolit;
6 – carbolit;
7 – fenoplaste;
8 – explozivi

Evaluare

Răspundeți

1. Formulați noțiunile de fenoli și alcooli aromatici. Dați exemple.
2. Divizați substanțele de mai jos în fenoli și alcooli aromatici:

a) $C_6H_5{-}OH$ b) $C_6H_5{-}CH_2{-}OH$ c) $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

d)  e)  f) 

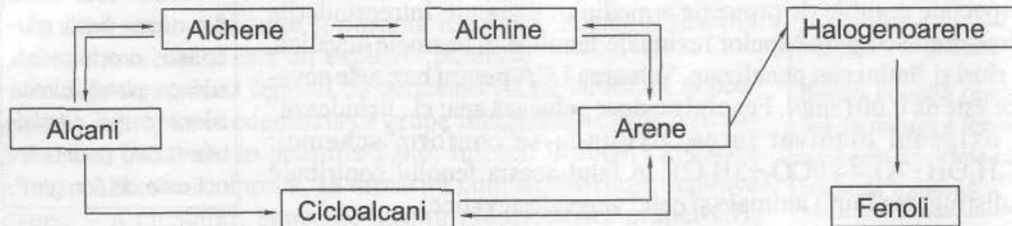
Indicați tipul de hibridizare a atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil.

Explicați

3. Scrieți și numiți izomerii fenolilor și ai alcoolilor aromatici cu formula moleculară C_7H_8O.
4. Prin ce se explică proprietatea fenolului de a se dizolva parțial în apă?
5. Demonstrați influența reciprocă a grupelor C_6H_5 și OH în molecula de fenol. Argumentați cu exemple.
6. Arătați asemănările și deosebirile dintre: a) fenol și benzen; b) fenol și metanol; c) fenol și toluen. Scrieți și comentați ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
7. Pirocatehina (cu 2 grupe OH) are proprietăți acide mai pronunțate decît fenolul. Din ce

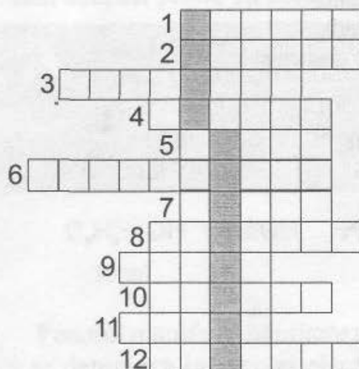
Activitate în grup

8. Se dă schema legăturii genetice dintre fenoli, hidrocarburi și derivații halogenați arenici:



Comentați această schemă. Scrieți ecuațiile reacțiilor, folosind formule generale și concrete.

9. Completați careurile cu cuvintele lipsă în text și veți afla (pe verticală) cum se numea pe timpuri fenolul:



1. Uleiul de trandafir conține ... feniletilic.
2. Fenolul cu o grupă metil în nucleul benzenic se numește... .
3. Alcoolul ... este izomer al cresolului.
4. Hidrogenarea benzenului este o reacție de ... .
5. Fenolii au proprietăți ... mai pronunțate decît alcanolii.
6. În molecula de fenol nucleul benzenic atrage ... electronică de la oxigenul hidroxilic.
7. ... funcțională OH determină proprietățile alcoolilor și fenolilor.
8. Deșeurile fenolice sînt dăunătoare pentru mediul... .
9. $C_6H_5{-}OH$ se numește ... .
10. $C_6H_5{-}CH_3$ se numește ... .
11. C_6H_5 se numește .... .
12. În molecula de fenol grupa OH este legată de ... benzenic.

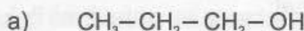
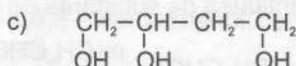
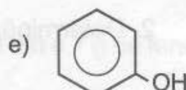
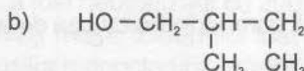
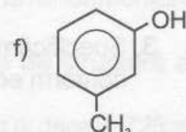
Să reținem!

- Fenolul, C_6H_5OH, se obține din rășinile cărbunilor, prin metoda cumenică și hidroliza clorobenzenului.
- El se manifestă ca alcool, avînd proprietăți acide mai pronunțate.
- Este mai activ decît benzenul în reacțiile de substituție (nitrare, halogenare).
- Este utilizat ca antiseptic, ca materie primă în sinteza organică, mai ales, la producerea rășinilor fenolformaldehidice.

Test
de evaluare sumativă la temele: *Alcoolii* și *Fenolii*

Timp de lucru – 40 min.

1. Pentru alcanoli sînt caracteristice următoarele tipuri de izomerie:
   a) de catenă, de funcțiune, *cis-trans;*
   b) de catenă, de poziție, de funcțiune;
   c) de poziție, de funcțiune, *cis-trans;*
   d) de catenă, de poziție, *cis-trans.*
2. Denumiți substanțele:

a) 
c) 
e) 
b) 
d) 
f) 

3. Scrieți cîte 3 ecuații ale reacțiilor ce caracterizează proprietățile chimice ale:
   a) alcoolilor monohidroxilici; b) fenolului.
4. Aranjați seriile de compuși în ordinea creșterii acidității lor:
   a) $CH_3–OH$, $CH_3–CH_2–OH$, $HO–CH_2–CH_2–OH$
   b) HCl, $CH_3–CH_2–OH$, $C_6H_5–OH$
5. Din compuși anorganici obțineți:
   a) etanol; b) etilenglicol.
6. Completați propoziția: Etilenglicolul și glicerina pot fi identificați cu ajutorul ..., iar fenolul cu…
7. *Rezolvați problema.* O masă de amestec de etanol și fenol elimină, prin tratare cu sodiu, 336 ml de gaz (c.n.). Aceeași masă de amestec, fiind tratată cu exces de apă de brom, formează 3,31 g de sediment alb. Stabiliți părțile de masă ale componentelor și masa amestecului inițial.

Probleme de calcul în baza ecuaţiilor chimice

Asemenea tip de probleme cer determinarea masei, cantităţii de substanţă, a volumului substanţelor iniţiale sau a produşilor de reacţie în baza unor date ce caracterizează alte substanţe participante la reacţie. Ele pot fi rezolvate folosind algoritmul corespunzător, studiat în cadrul chimiei generale şi anorganice, ţinîndu-se cont de specificul compuşilor organici.

I. Calcularea cantităţii de substanţă a reactantului după masa produsului şi randamentul reacţiei.

Problemă. La oxidarea etanolului s-au format 13,2 g de etanal. Ce cantitate de substanţă de etanol a reacţionat, dacă randamentul reacţiei este de 60%?

Se dă:

$m(CH_3CHO) = 13,2\ g$

$\eta = 60\%$

$\nu(C_2H_5OH) = ?$

Rezolvare:

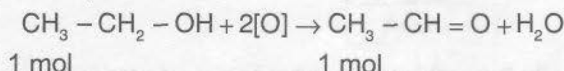
1. Calculăm masa teoretică de etanal (care se formează cu randamentul de 100%):

$$m_t(CH_3CHO) = \frac{m_{pr}(CH_3CHO) \cdot 100\%}{\eta} = \frac{13,2\ g \cdot 100\%}{60\%} = 22\ g$$

2. Determinăm cantitatea de substanţă de etanal:

$$\nu(CH_3CHO) = \frac{m(CH_3CHO)}{M(CH_3CHO)} = \frac{22\ g}{44\ g/mol} = 0,5\ mol$$

3. Specificăm cantitatea de substanţă de etanol, comparînd-o cu cea de etanal, conform ecuaţiei reacţiei:



$$CH_3-CH_2-OH + 2[O] \rightarrow CH_3-CH=O + H_2O$$

1 mol — 1 mol

$$\nu(C_2H_5OH) = \nu(CH_3CHO) = 0,5\ mol$$

Răspuns. Cantitatea de substanţă de etanol constituie 0,5 mol.

II. Calcularea masei de produs al reacţiei după masele substanţelor iniţiale

Problemă. Determinaţi masa fenoxidului de sodiu ce se formează la interacţiunea a 0,47 g de fenol cu 0,497 ml soluţie de NaOH de 35% (dens. 1,38 g/ml).

Se dă:

$m(C_6H_5OH) = 0,47\ g$

$v(sol.\ NaOH) = 0,497\ ml$

$\omega(sol.\ NaOH) = 35\%$

$\rho(sol.\ NaOH) = 1,38\ g/ml$

$m(C_6H_5ONa) = ?$

Rezolvare:

1. Calculăm masa de NaOH:

$$m(NaOH) = \frac{m(sol.\ NaOH) \cdot \omega}{100\%} = \frac{v(sol.\ NaOH) \cdot \rho \cdot \omega}{100\%} =$$

$$= \frac{0,497\ ml \cdot 1,38\ g/ml \cdot 35\%}{100\%} = 0,24\ g$$

2. Determinăm părțile de masă ale substanțelor reactante pentru a stabili care din ele este în exces:

$$\nu(NaOH) = \frac{m(NaOH)}{M(NaOH)} = \frac{0{,}24\ g}{40\ g/mol} = 0{,}006\ mol$$

$$\nu(C_6H_5OH) = \frac{m(C_6H_5OH)}{M(C_6H_5OH)} = \frac{0{,}47\ g}{94\ g/mol} = 0{,}005\ mol$$

Calculele se vor face în baza fenolului, deoarece NaOH este luat în exces.

3. Determinăm masa fenoxidului de sodiu, pentru care, conform ecuației reacției, cantitatea de substanță este egală cu cea a fenolului:

$$\nu = (C_6H_5ONa) = \nu(C_6H_5OH) = 0{,}005\ mol$$

$$m = (C_6H_5ONa) = M \cdot \nu = 116\ g/mol \cdot 0{,}005\ mol = 0{,}58\ g$$

Răspuns. Masa fenoxidului de sodiu este egală cu 0,58 g.

Probleme pentru rezolvare

1. Ce volum de etenă se obține din 2,5 mol de alcool etilic, dacă în reacția de deshidratare se formează concomitent 30% de eter dietilic?
2. Calculați cantitatea de substanță de 2,4,6 – tribromofenol, obținută din 4,7 g de fenol, dacă randamentul reacției este de 80%.
3. Clorura de hidrogen, formată prin clorurarea catalitică a toluenului la randamentul de 85%, a fost neutralizată cu 200 g soluție de NaOH de 20%.
   Calculați masa toluenului luat pentru reacție și scrieți formulele de structură ale produșilor monoclorurați posibili.
4. Un volum de amestec (c.n.) de propan și propenă necesită, pentru ardere, 0,725 mol de oxigen (c.n.). Același volum de amestec decolorează o soluție ce conține 8 g de brom.
   Stabiliți partea de masă (în % de volum) a propenei în amestecul inițial.
5. La dehidrogenarea etilbenzenului cu masa de 16,96 kg s-au format 13,31 kg de stiren.
   Calculați randamentul dehidrogenării. Ce masă de polistiren se obține din această masă de stiren, dacă pierderile de polimerizare constituie 10%?
6. La tratarea cu apă a unui kilogram de carbură de calciu tehnică s-au format 300 l de acetilenă (c.n.).
   Calculați partea de masă a impurităților în carbura de calciu (se admite că randamentul este cantitativ).

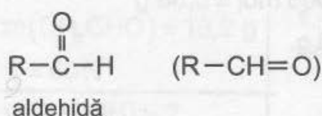
7. Compuşii carbonilici

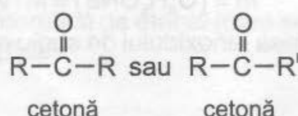
(Aldehidele şi cetonele)



Compuşii organici ce conţin în moleculă grupa funcţională carbonil >C=O se numesc *compuşi carbonilici.*

Dacă în molecula compusului carbonilic grupa >C=O este legată de un atom de hidrogen şi de un rest de hidrocarbură (R), acest compus se numeşte *aldehidă* (cu excepţia aldehidei formice H–CH=O, în molecula căreia grupa carbonil este legată de 2 atomi de hidrogen). Dacă grupa >C=O este legată de două resturi de hidrocarbură (identice sau diferite), compusul poartă denumirea de *cetonă.*





Grupa funcţională a aldehidelor este –CH=O.

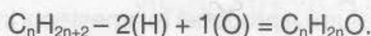
După natura restului de hidrocarbură, deosebim *compuşi carbonilici saturaţi, nesaturaţi, aromatici.*

7.1. Compuşii carbonilici saturaţi. Caracteristica generală şi obţinerea

Noţiuni-cheie

Compuşi carbonilici
Aldehide
Alcanali
Cetone
Alcanone
Grupă carbonil

Nomenclatura, formula generală, seria omoloagă. Compuşii carbonilici saturaţi provin de la alcani prin înlocuirea a 2 atomi de hidrogen cu unul de oxigen. Formula generală a compuşilor carbonilici este:



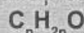
$$C_nH_{2n+2} - 2(H) + 1(O) = C_nH_{2n}O.$$

Seria omoloagă a alcanilor începe cu CH_4, iar cea a aldehidelor cu CH_2O sau H–CH=O (vezi *tab.7.1*).

Conform nomenclaturii sistematice, numele aldehidelor se formează de la numele alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon, la care se adaugă sufixul *-al*. Denumirea cetonelor are aceeaşi temelie, dar terminaţia *-onă*. Se folosesc şi denumirile istorice ale compuşilor carbonilici. În cazul aldehidelor, denumirile sînt formate din termenul *aldehidă* şi numele acidului care provine din această aldehidă (*tab.7.1*).

Izomeria. Numărul izomerilor în seria aldehidelor este determinat de ramificarea catenei. Grupa aldehidă CH=O se află la capătul catenei şi este specificată prin cifra 1. Aldehidele sînt izomeri de funcţiune cu cetonele. Pentru cetone este caracteristică izomeria de catenă, de poziţie (a grupei carbonil) şi izomeria funcţională (cu aldehidele).

Formula generală a compuşilor carbonilici saturaţi este:



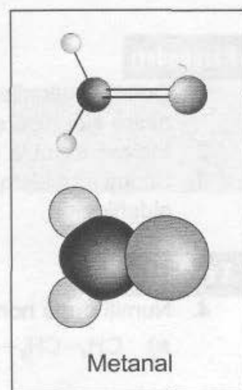
$C_nH_{2n}O$

capitolul 7

Tabelul 7.1. **Primii reprezentanţi ai seriei omoloage a aldehidelor şi cetonelor**

	Formula		Denumirea		T_f, °C
	moleculară	structurală	sistematică	istorică	
ALDEHIDE	CH_2O	$H{-}CH{=}O$	Metanal	Aldehidă formică	−21
ALDEHIDE	C_2H_4O	$CH_3{-}CH{=}O$	Etanal	Aldehidă acetică	+20
ALDEHIDE	C_3H_6O	$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O$	Propanal	Aldehidă propionică	+48
ALDEHIDE	C_4H_8O	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}O$	Butanal	Aldehidă butirică	+73
ALDEHIDE	C_4H_8O	$\overset{3}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H(CH_3){-}\overset{1}{C}H{=}O$	2-Metilpropanal	Aldehidă izobutirică	+62
ALDEHIDE	$C_5H_{10}O$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}O$	Pentanal	Aldehidă valerianică	+103
CETONE	C_3H_6O	$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$	Propanonă	Dimetilcetonă (acetonă)	+56,5
CETONE	C_4H_8O	$CH_3{-}C({=}O){-}CH_2{-}CH_3$	Butanonă	Metiletilcetonă	+80

Structura grupei carbonil. Atomul de carbon din grupa carbonil se găseşte în starea de hibridizare sp^2. În molecula de metanal, de exemplu, trei orbitali sp^2 ai atomului de carbon se consumă la formarea a două legături σ cu doi atomi de hidrogen şi a unei legături cu cel de oxigen. Legăturile σ sînt situate într-un plan sub un unghi de 120° una faţă de alta (la fel ca în molecula de etenă). Orbitalul *p* nehibridizat al carbonului este perpendicular cu planul legăturilor σ (*fig. 7.1*). La rîndul său, atomul de oxigen are doi orbitali *p* perpendiculari între ei. Cu ajutorul lor oxigenul formează o legătură σ C–O şi una π C–O:



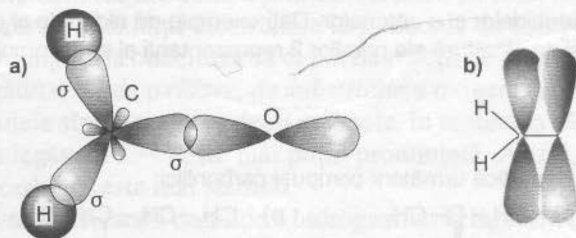
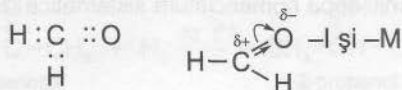


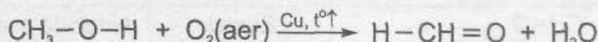
Fig.7.1. Formarea legăturilor σ (a) şi π (b) în molecula de metanal

Legătura dublă din grupa carbonil C=O se deosebeşte mult de cea din alchene C=C. Densitatea electronică a legăturii duble C=O este deplasată spre atomul de oxigen (mai electronegativ) prin intermediul efectelor inductiv I şi mezomer M; oxigenul manifestă efectele –I şi –M:

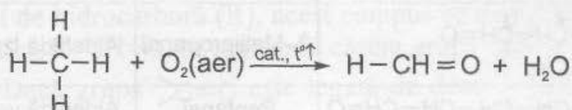


În asemenea caz la oxigen se creează un exces de densitate electronică (δ−), iar la carbonul legat de el un deficit de aceasta (δ+).

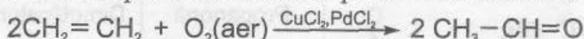
Metodele de sinteză. 1. În formă generală compuşii carbonilici se obţin prin oxidarea alcoolilor: din cei primari se formează aldehide, iar din cei secundari – cetone (vezi proprietăţile alcoolilor, *pag.91*). De exemplu, la trecerea unui curent de vapori de metanol şi aer peste o plasă incandescentă de cupru se obţine metanal:



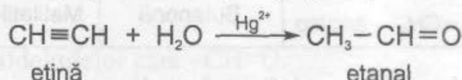
2. În industrie pentru sinteza metanalului se foloseşte metanul (gazul natural), care este cea mai ieftină şi accesibilă materie primă:

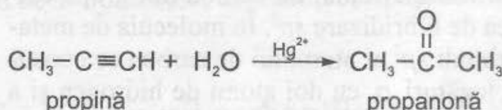


3. Etanalul se obţine industrial prin oxidarea etenei pe catalizator de săruri de cupru şi paladiu:



4. La hidratarea alchinelor, după Kucerov (vezi *pag.64*) rezultă etanal sau diverse cetone:





Evaluare

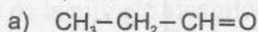
capitolul 7

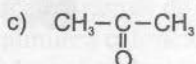
Răspundeţi

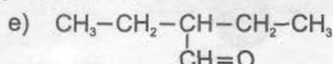
1. Definiţi noţiunile de: a) compus carbonilic; b) aldehidă; c) cetonă. Care este deosebirea dintre aldehide şi cetone?
2. Indicaţi formula generală a aldehidelor şi a cetonelor. Daţi exemple de aldehide şi cetone.
3. Scrieţi formulele electronice şi de structură ale primilor 2 reprezentanţi ai seriei omoloage a aldehidelor.

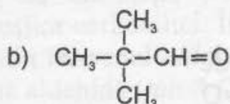
Explicaţi

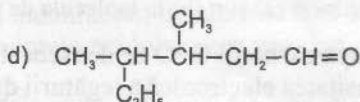
4. Numiţi după nomenclatura sistematică următorii compuşi carbonilici:

a) 

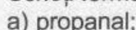
c) 

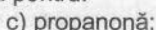
e) 

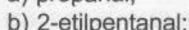
b) 

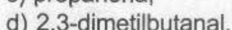
d) 

5. Scrieţi formulele de structură pentru:

a) 

c) 

b) 

d) 

6. Scrieţi formulele de structură şi numiţi după nomenclatura sistematică izomerii aldehidici şi cetonici cu formulele moleculare:

a) 

b) 

7. În ce relații (de omolog sau izomer) sînt compușii carbonilici în cuplurile:
   a) metanal ÷ butanal;
   b) propanal ÷ etanal;
   c) propanal ÷ propanonă;
   d) butanal ÷ 2-metilpropanal?
   Specificați tipul izomeriei.
8. Prin ce se deosebește structura electronică a legăturii duble din alchene de cea din grupa carbonil? Argumentați folosind efectele electronice de deplasare I și M.
9. Ce compuși carbonilici se pot forma la hidratarea, după Kucerov, a alchinelor izomere cu formula moleculară C_5H_8? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

Rezolvați

10. Într-un compus carbonilic saturat partea de masă a carbonului este egală cu 62,07%, iar a hidrogenului cu 10,34%. Stabiliți formulele moleculară și de structură posibile pentru acest compus.

7.2. Proprietățile compușilor carbonilici saturați și utilizarea lor

Noțiuni-cheie
Adiție
Reducere
Oxidare
Substituție

Proprietățile fizice. Să examinăm ultima coloniță a *tabelului 7.1.* Din valorile punctelor de fierbere pentru aldehide rezultă că metanalul este un gaz, etanalul, un lichid volatil, următoarele aldehide sînt lichide, iar cele superioare, solide. Între izomeri, cei ramificați au puncte mai mici de fierbere.

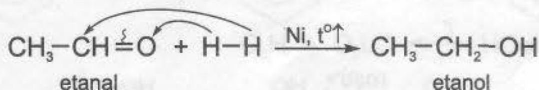
Aldehidele și cetonele inferioare au miros înțepător, sînt solubile în apă și în dizolvanți organici. Soluția apoasă de aldehidă formică de 40% este cunoscută sub numele de *formalină.*

Formalină este soluția apoasă de 40% de aldehidă formică.

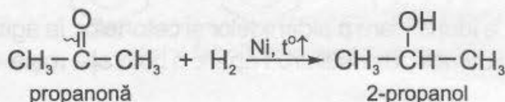
O dată cu mărirea masei moleculare a compușilor carbonilici cresc și temperaturile de fierbere și topire, scade solubilitatea în apă.

Proprietățile chimice. Prezența grupei carbonil determină proprietățile chimice ale compușilor carbonilici. În baza tabloului de repartizare a densității electronice în molecula de compuși carbonilici, ajungem la concluzia că ei pot da reacții *de adiție* cu scindarea legăturii π, *de oxidare, de substituție* a oxigenului carbonilic. Aldehidele sînt mai active decît cetonele, în molecula cărora polarizarea legăturii C=O este mai puțin pronunțată. Astfel, în cetone grupa carbonil este mai stabilă.

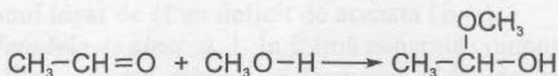
1. *Adiție.* Reacția de adiție a hidrogenului la legătura dublă C=O se mai numește *reducere*. La reducerea aldehidelor se formează alcooli primari. De exemplu:



În mod similar se reduc cetonele cu formarea alcoolilor secundari:



La legătura dublă C=O se mai pot adiționa acidul cianhidric, alcoolii. De exemplu:



$$CH_3-CH=O + CH_3O-H \longrightarrow CH_3-\underset{}{\overset{OCH_3}{\overset{|}{C}}}H-OH$$

Această ecuație ne va permite să înțelegem structura ciclică a glucozei (la *pag.138*).

2. *Oxidare*. Aldehidele se oxidează ușor cu diferiți agenți de oxidare sau chiar cu oxigenul din aer. Cetonele în asemenea condiții nu se supun oxidării.

Reacțiile de oxidare cu oxid de argint și hidroxid de cupru (II) sînt caracteristice doar pentru aldehide.



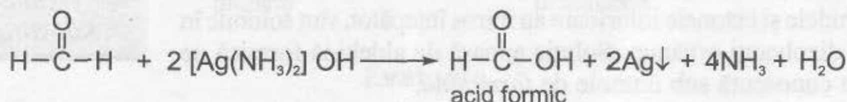
Reacția oglinzii de argint

a) *Reacția oglinzii de argint*. Întrucît Ag_2O este, practic, insolubil în apă, el se folosește sub formă de compus complex cu amoniacul $[Ag(NH_3)_2]OH$, care se dizolvă bine. Soluția acestui complex se numește *reactiv Tollens*.



Pentru efectuarea reacției alegem o eprubetă nouă sau una bine curățată cu soluție alcalină (succesul experienței depinde mult de puritatea eprubetei). Într-o eprubetă verticală turnăm 5 picături de soluție de formalină (soluție de 40% de aldehidă formică) și 5 picături de reactiv Tollens. Încălzim conținutul eprubetei la o flacără slabă, fără a-l agita. Peste puțin timp observăm formarea unei oglinzi pe pereții eprubetei. Încetăm încălzirea.

Aldehida formică se oxidează pînă la acidul formic:



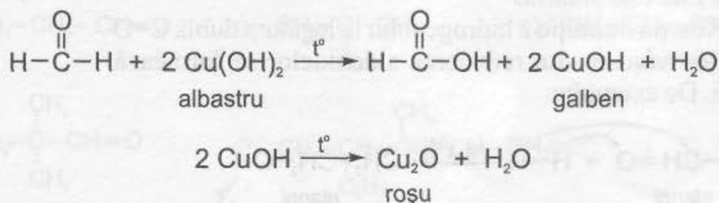
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \underset{\text{acid formic}}{H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

b) *Reacția de oxidare cu hidroxid de cupru (II).*



Să adăugăm într-o eprubetă 3 picături de formalină, 3 picături de soluție de sulfat de cupru și cîteva picături de soluție de NaOH, agitîndu-le pînă la formarea unei soluții albastre (NaOH să fie în exces). Să încălzim slab amestecul la flacăra spirtierei. Observăm perindarea unor culori de la albastru la galben pînă la roșu. Cînd pe pereții eprubetei se depune un sediment fin sub formă de oglindă roșiatică, încetăm încălzirea.

Reacția de oxidare cu ajutorul hidroxidului de cupru decurge conform schemei:



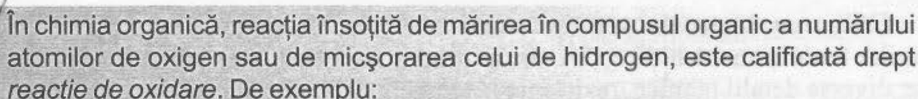
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + \underset{\text{albastru}}{2\,Cu(OH)_2} \xrightarrow{t^\circ} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \underset{\text{galben}}{2\,CuOH} + H_2O$$

$$2\,CuOH \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{roșu}}{Cu_2O} + H_2O$$

Ambele probe de oxidare descrise mai sus au efecte vizibile, decurg doar în cazul aldehidelor, de aceea servesc la identificarea aldehidelor.



Există și o probă comună de identificare a aldehidelor și cetonelor: la agitarea soluției acestora cu 2-3 picături de acid fuxinsulfuros apare o colorație roșie-violetă.



În chimia organică, reacția însoțită de mărirea în compusul organic a numărului atomilor de oxigen sau de micșorarea celui de hidrogen, este calificată drept *reacție de oxidare*. De exemplu:

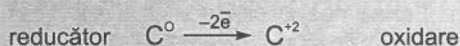
$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + [O] \longrightarrow H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$



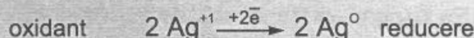
$$CH_3-CH_2-OH + [O] \longrightarrow CH_3-CH=O + H_2O$$

În realitate oxidarea este o *reacție redox*. În experiențele de mai sus oxidarea aldehidei formice poate avea loc doar pe seama reducerii oxidului de argint sau a hidroxidului de cupru (II):

$$\text{a)}\ \overset{+1}{H}-\overset{0}{\underset{\underset{O^{-2}}{\|}}{C}}-\overset{+1}{H} + \overset{+1}{Ag_2}\overset{-2}{O} \longrightarrow \overset{+1}{H}-\overset{+2}{\underset{\underset{O^{-2}}{\|}}{C}}-\overset{-2\,+1}{OH} + 2\overset{0}{Ag}\downarrow$$



reducător $C^0 \xrightarrow{-2\bar{e}} C^{+2}$ oxidare

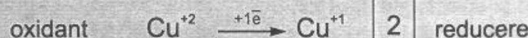


oxidant $2\,Ag^{+1} \xrightarrow{+2\bar{e}} 2\,Ag^0$ reducere

$$\text{b)}\ H-\overset{0}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-H + 2\,\overset{+2}{Cu}(OH)_2 \longrightarrow H-\overset{+2}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-OH + 2\overset{+1}{Cu}OH + H_2O$$



reducător $C^0 \xrightarrow{-2\bar{e}} C^{+2}$ | 1 | oxidare

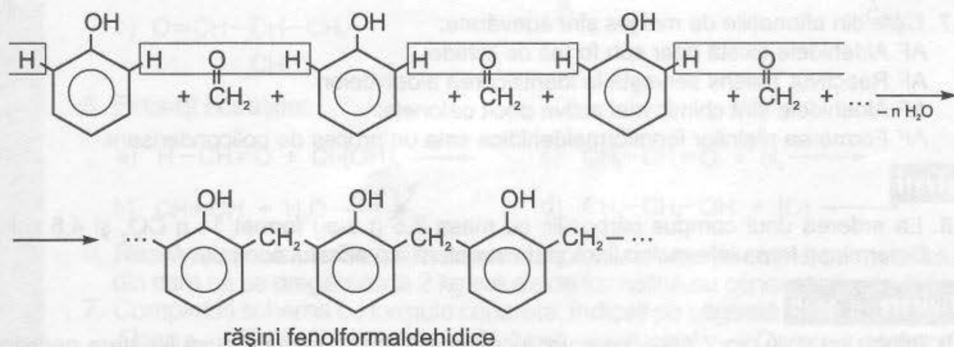


oxidant $Cu^{+2} \xrightarrow{+1\bar{e}} Cu^{+1}$ | 2 | reducere

Procese redox sînt și reacțiile de *reducere* a unui compus organic însoțite de mărirea numărului atomilor de hidrogen (de exemplu, reducerea aldehidelor). Pentru a evidenția modificările din compusul organic (și nu din cel anorganic), asemenea reacții sînt numite *oxidări* sau, respectiv, *reduceri*.

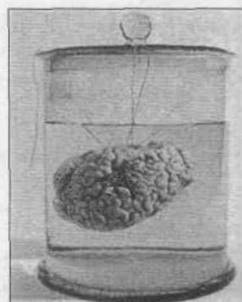
3. *Substituția oxigenului*. Reacția aldehidei formice cu fenolul are importanță industrială și stă la baza producerii rășinilor fenolformaldehidice. În decursul reacției, mai multe molecule de fenol și aldehidă formică se combină, formînd *apă* și un *compus macromolecular* (polimer). Acest proces se numește *policondensare*.

Reacția are loc datorită oxigenului aldehidic și atomilor de hidrogen activi din nucleul benzenic al moleculei de fenol. Schematic ecuația reacției poate fi redată astfel:



rășini fenolformaldehidice

Utilizarea. Metanalul serveşte ca materie primă în sinteza răşinilor fenolformaldehidice, din care se produc întrerupătoare, prize, diverse detalii tehnice, rezistente la temperaturi înalte şi medii agresive, cu duritate avansată şi proprietăţi electroizolante. Prin dizolvarea în acetonă a răşinilor fenolformaldehidice se obţin cleiuri, lacuri şi vopsele. Cantităţi mari de metanal se consumă la pregătirea formalinei, care manifestă proprietatea de a coagula proteinele. Formalina este folosită la dubirea pieilor şi blănurilor, conservarea preparatelor anatomice, dezinfectarea încăperilor şi instrumentelor medicale, la tratarea seminţelor etc.



Conservarea în formalină a preparatelor anatomice

Etanalul se utilizează ca materie primă în sinteza organică, în special, la producerea acidului acetic.

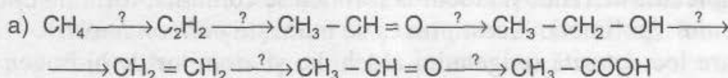
Evaluare

Răspundeţi

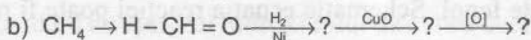
11. Masele moleculare relative ale metanolului şi metanalului sînt aproape identice (32 şi, respectiv, 30), dar se deosebesc mult după starea de agregare (metanolul este lichid cu $t_f = 64°C$, iar metanalul e un gaz). De ce?
12. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de reducere a compuşilor carbonilici izomeri cu formula moleculară C_4H_8O. Numiţi alcoolii formaţi şi specificaţi tipul lor.
13. Scrieţi ecuaţia reacţiei de oxidare a etanalului cu: a) oxid de argint; b) hidroxid de cupru (II). Indicaţi oxidantul şi reducătorul.

Explicaţi

14. Propanalul este izomer de funcţiune cu:
a) propena; b) 1-propanolul; c) 2-propanolul; d) propanona.
15. Scrieţi formulele de structură ale alcoolilor izomeri cu formula moleculară $C_5H_{11}OH$, care prin oxidare formează aldehide. Numiţi aceste aldehide.
16. Efectuaţi transformările:



a) $CH_4 \xrightarrow{?} C_2H_2 \xrightarrow{?} CH_3-CH=O \xrightarrow{?} CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{?}$
$\longrightarrow CH_2=CH_2 \xrightarrow{?} CH_3-CH=O \xrightarrow{?} CH_3-COOH$



b) $CH_4 \rightarrow H-CH=O \xrightarrow[Ni]{H_2} ? \xrightarrow{CuO} ? \xrightarrow{[O]} ?$

17. Care din afirmaţiile de mai jos sînt adevărate:
AF Aldehidele există doar sub formă de lichide;
AF Reactivul Tollens serveşte la identificarea aldehidelor;
AF Aldehidele sînt chimic mai active decît cetonele;
AF Formarea răşinilor fenolformaldehidice este un proces de policondensare.

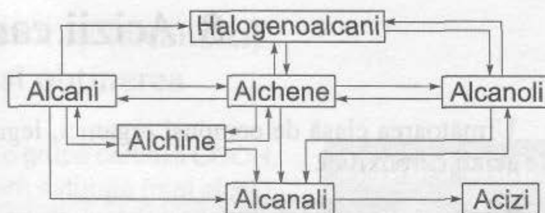
Rezolvaţi

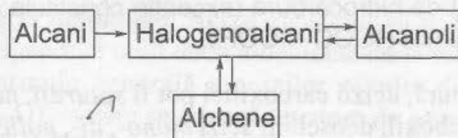
18. La arderea unui compus carbonilic cu masa 7,5 g s-au format 11 g CO_2 şi 4,5 g H_2O. Determinaţi formulele moleculară şi de structură ale acestui compus.

Activitate în grup

19. Pentru un grup din 7 elevi, care vor lucra independent, este propusă legătura genetică a alcanalilor cu hidrocarburile saturate şi nesaturate, cu halogenoalcanii, alcanolii şi acizii.

Repartizați sarcinile şi completați schema cu: a) formule generale; b) formule concrete.De exemplu, elevul X este responsabil de halogenoalcani. El trebuie să asigure sectorul legăturilor nemijlocite ale halogenoalcanilor, scriind ecuațiile reacțiilor necesare conform schemei:





Să reținem!

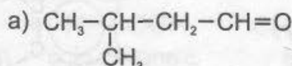
- Aldehidele şi cetonele provin genetic din alcooli.
- Aldehidele sînt mai active decît cetonele; se oxidează uşor pînă la acizii carboxilici.
- Aldehidele pot fi identificate cu ajutorul oxidului de argint şi hidroxidului de cupru (II).
- Compuşii carbonilici se utilizează în sinteza organică, la producerea răşinilor fenolformaldehidice.

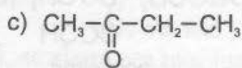
Test

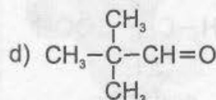
de evaluare sumativă la tema: *Compuşii carbonilici*

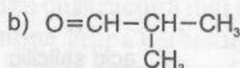
Timp de lucru – 40 min.

1. Compusul carbonilic 2-metilpropanal este izomer de structură al:
   a) etanalului; b) aldehidei propionice; c) butanalului; d) pentanalului.
2. Scrieți formulele de structură a doi izomeri aldehidici cu formula moleculară $C_5H_{10}O$. Numiți aceşti compuşi.
3. Care din afirmațiile de mai jos sînt adevărate:
   AF Aldehidele au formula generală $C_nH_{2n}O$.
   AF Aldehidele sînt izomeri de funcțiune cu alcanolii.
   AF Aldehida formică este omologul propanalului.
   AF La oxidarea alcoolilor primari se obțin cetone.
4. Denumiți compuşii:

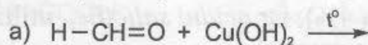
a) 

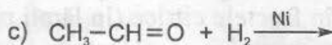
c) 

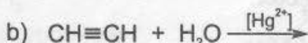
d) 

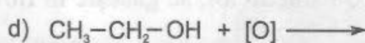
b) 

5. Finisați ecuațiile:

a) 

c) 

b) 

d) 

6. *Rezolvați problema*: Stabiliți masa metanolului necesar la obținerea metanalului, din care să se pregătească 2 kg soluție de formalină cu concentrația de 40%.
7. Completați schema cu formule concrete. Indicați pe săgeată condițiile reacțiilor:
   Alcan → Halogenoalcan → Alchenă → Alcool → Compus carbonilic

capitolul 7

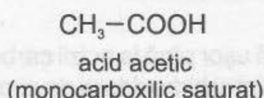
8. Acizii carboxilici

Următoarea clasă de compuşi organici, legată genetic de aldehide, este reprezentată de acizii carboxilici.

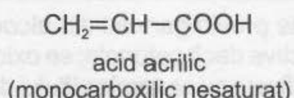


Acizi carboxilici sînt compuşii ce conţin în moleculă una sau cîteva grupe carboxil COOH, legate de un rest de hidrocarbură (excepţie constituie doar acidul formic H–COOH şi acidul oxalic HOOC–COOH).

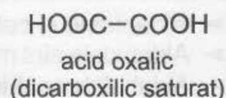
În funcţie de natura restului de hidrocarbură, acizii carboxilici pot fi *saturaţi, nesaturaţi* şi *aromatici*. După numărul grupelor carboxil, deosebim acizi *mono-, di-, policarboxilici*. De exemplu:



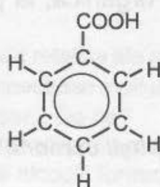
acid acetic
(monocarboxilic saturat)



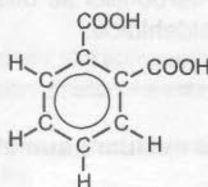
acid acrilic
(monocarboxilic nesaturat)



acid oxalic
(dicarboxilic saturat)

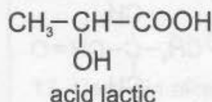


acid benzoic
(monocarboxilic aromatic)

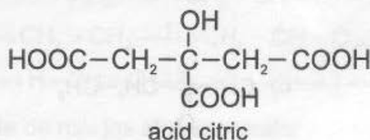


acid *orto*-ftalic
(dicarboxilic aromatic)

Clasa acizilor carboxilici este una dintre cele mai numeroase şi variate. Alături de grupa COOH, molecula lor poate conţine şi alte grupe funcţionale. De exemplu, acizii lactic, citric, salicilic, conţin şi grupa hidroxil. Ei fac parte din compuşii cu funcţiuni mixte.



acid lactic



acid citric



acid salicilic

Acidul lactic se găseşte în produsele lactate, *acidul citric*, folosit zilnic în raţia alimentară, – în fructele citrice (în lămîi pînă la 4%), iar *acidul salicilic*, utilizat la producerea medicamentelor, se găseşte în florile de muşeţel.



Compuşii cu un singur tip de grupă funcţională se numesc *monofuncţionali*, iar compuşii ce conţin în moleculă grupe funcţionale diferite sînt calificaţi drept *compuşi cu funcţiuni mixte*.

8.1. Acizii monocarboxilici saturaţi (alcanoici). Caracteristica generală şi obţinerea



Compuşii ce conţin în moleculă o grupă carboxil COOH, legată de un rest de hidrocarbură saturată (rest alchil), sînt *acizi monocarboxilici saturaţi* sau *acizi alcanoici*.

Noţiuni-cheie

Acizi alcanoici
Grupă carboxil
Fermentarea vinului
Oxidarea compuşilor

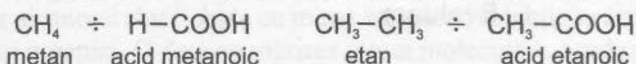
Seria omoloagă. Acizii alcanoici au în moleculă cu un atom de oxigen mai mult decît aldehidele de la care provin. Prin urmare, formula generală a acizilor rezultă din cea a aldehidelor ($C_nH_{2n}O$), la care se adaugă un atom de oxigen $C_nH_{2n}O_2$ (n≥1).

Tabelul 8.1 cuprinde exemple de acizi monocarboxilici saturaţi inferiori şi 2 acizi superiori.

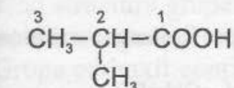
Tabelul.8.1. **Reprezentanţii mai importanţi ai seriei omoloage a acizilor alcanoici**

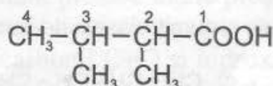
Formula		Denumirea		T_f, °C
moleculară	structurală	sistematică	istorică	
CH_2O_2	H–COOH	Acid metanoic	Acid formic	+101
$C_2H_4O_2$	CH_3–COOH	Acid etanoic	Acid acetic	+119
$C_3H_6O_2$	CH_3–CH_2–COOH	Acid propanoic	Acid propionic	+141
$C_4H_8O_2$	CH_3–CH_2–CH_2–COOH	Acid butanoic	Acid butiric	+165
$C_4H_8O_2$	$\overset{3}{C}H_3$–$\overset{2}{C}H(CH_3)$–$\overset{1}{C}OOH$	Acid 2-metilpropanoic	Acid izobutiric	+154
$C_5H_{10}O_2$	CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–COOH	Acid pentanoic	Acid valerianic	+187
$C_{16}H_{32}O_2$	CH_3–$(CH_2)_{14}$–COOH	Acid hexadecanoic	Acid palmitic	+351
$C_{18}H_{36}O_2$	CH_3–$(CH_2)_{16}$–COOH	Acid octadecanoic	Acid stearic	+376

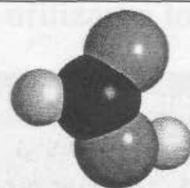
Nomenclatura, izomeria. Conform nomenclaturii sistematice, acizii monocarboxilici saturaţi poartă numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon, la care se adaugă sufixul *-oic*:

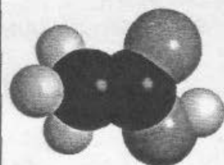


Pentru acizii cu structură mai complexă, se alege cea mai lungă catenă ce conţine grupa carboxil. Numerotarea catenei începe de la atomul de carbon carboxilic. De exemplu:






Acid formic

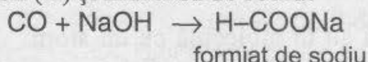

Acid acetic

Nomenclatura sistematică este uşor aplicabilă la toate clasele de compuşi organici; denumirea poate fi stabilită după formulă şi invers. Cu toate acestea, în cazul acizilor carboxilici, mai frecvent este utilizată nomenclatura istorică.

În seria acizilor monocarboxilici saturaţi există izomerie de catenă şi de funcţiune (cu esterii, vezi *pag.126*).

Obţinerea. Există metode generale de sinteză a acizilor carboxilici, cum ar fi oxidarea aldehidelor sau oxidarea rigidă a hidrocarburilor nesaturate (*pag.51*).

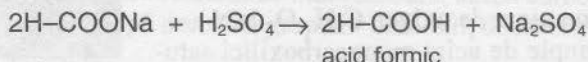
Acidul formic se obţine în industrie prin încălzirea amestecului de oxid de carbon (II) şi hidroxid de sodiu:



$$CO + NaOH \rightarrow H\text{–}COONa$$

formiat de sodiu

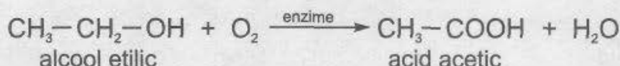
Sarea formată se tratează apoi cu un acid mineral:



$$2H\text{–}COONa + H_2SO_4 \rightarrow 2H\text{–}COOH + Na_2SO_4$$

acid formic

Una din căile de obţinere a *acidului acetic* este fermentarea aerobă a vinului (oţetirea vinului). Fermentarea decurge sub acţiunea unor bacterii care se găsesc în aer (*mycoderma acetil*):

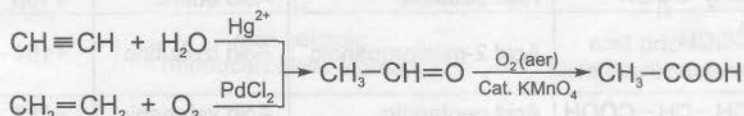


$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}OH + O_2 \xrightarrow{enzime} CH_3\text{–}COOH + H_2O$$

alcool etilic — acid acetic

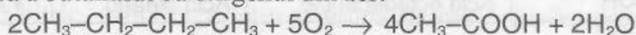
Acidul acetic produs pe această cale este utilizat în industria alimentară.

Acidul acetic sintetic se obţine din aldehida acetică, care, la rîndul său, se formează prin hidratarea acetilenei sau la oxidarea etenei:



$$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} ; \quad CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2} \quad \rightarrow CH_3\text{–}CH=O \xrightarrow[Cat.\ KMnO_4]{O_2(aer)} CH_3\text{–}COOH$$

În industrie acidul acetic mai este obţinut prin oxidarea catalitică a butanului cu oxigenul din aer:



$$2CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + 5O_2 \rightarrow 4CH_3\text{–}COOH + 2H_2O$$

Conform nomenclaturii istorice, acidul extras din furnici este numit *acid formic* (HCOOH), din oţet – *acid acetic* (CH_3COOH), din rădăcinile de valeriană – *acid valerianic* (C_4H_9COOH) din stearină – *acid stearic* ($C_{17}H_{35}$–COOH) etc.

Ştiaţi că...

Evreii cunoşteau procedeul de obţinere a oţetului din vin cu 2000 ani î.Hr.

Remarcă

În prezent la hidratarea alchinelor se utilizează nu sărurile de mercur, ci alt tip de catalizator, mai puţin nociv.

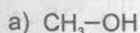
Evaluare

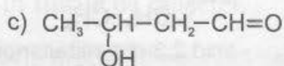
Răspundeţi

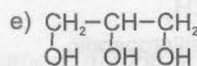
1. Definiţi acizii carboxilici. Specificaţi tipurile de acizi carboxilici în funcţie de: a) natura restului de hidrocarbură; b) numărul grupelor carboxil. Daţi exemple.

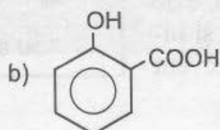
Explicaţi

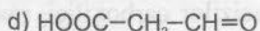
2. Evidenţiaţi grupele funcţionale şi numiţi clasele de compuşi la care pot fi referite substanţele:

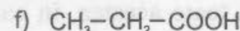
a)  CH_3–OH

c)  CH_3–CH(OH)–CH_2–CH=O

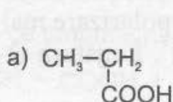
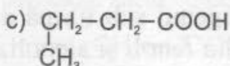
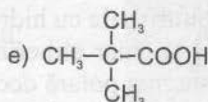
e)  CH_2(OH)–CH(OH)–CH_2(OH)

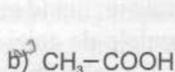
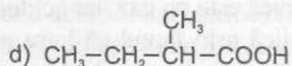
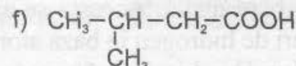
b) 

d)  HOOC–CH_2–CH=O

f)  CH_3–CH_2–COOH

3. Indicați formula generală a acizilor monocarboxilici saturați. Scrieți formulele de structură ale primilor 4 reprezentanți ai seriei omoloage și denumiți-i după nomenclatura sistematică și istorică.
4. Numiți după nomenclatura sistematică următorii acizi carboxilici:

a) 
c) 
e) 

b) 
d) 
f) 

În ce relație (de omolog sau izomer) este fiecare din aceste substanțe cu acidul *n*-pentanoic?

5. Scrieți formulele de structură ale acizilor: a) 2-metilbutanoic; b) 2,3-dimetilpentanoic; c) 2-etilpentanoic. Indicați gradul de hibridizare și tipul fiecărui atom de carbon din moleculele acestor acizi.
6. Scrieți formulele de structură și numiți acizii carboxilici izomeri cu formula moleculară $C_5H_{10}O_2$.
7. Examinați toate metodele de sinteză a acidului acetic. Care din ele sînt mai rentabile pentru obținerea acidului acetic: a) tehnic; b) alimentar (acidul acetic tehnic poate conține pînă la 5% de impurități, nocive pentru organismul uman)?

Rezolvați

8. Una din metodele industriale de sinteză a acidului formic are la bază interacțiunea metanolului cu oxidul de carbon (II) (ce duce la formarea esterului metilic al acidului formic) și hidroliza ulterioară a esterului format. Scrieți ecuațiile reacțiilor amintite. Stabiliți volumul de oxid de carbon (II) (c.n.) consumat la sinteza a 230 kg de acid, dacă randamentul total constituie 85%.
9. Ce cantitate de oțet de masă (dens. $\approx 1\ g/cm^3$) de 5% poate fi obținută din 3 kg de esență de oțet de 75%?
10. Stabiliți formula moleculară a unui acid alcanoic, în molecula căruia partea de masă de carbon constituie 54,54%, iar cea de hidrogen 9,09%.

8.2. Proprietățile acizilor monocarboxilici saturați și utilizarea lor

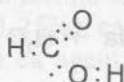
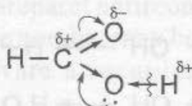
Noțiuni-cheie

Legături de hidrogen
Disociere
Aciditate
Neutralizare
Particularitatea acidului formic

Proprietățile fizice. Primii trei reprezentanți ai seriei omoloage a acizilor alcanoici sînt lichide cu miros înțepător, solubile în apă și dizolvanți organici. O dată cu mărirea masei moleculare, scade solubilitatea acizilor și cresc temperaturile de fierbere (*tab.8.1*).

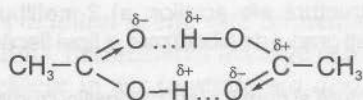
Structura grupei carboxil. Comportamentul chimic al acizilor carboxilici este determinat de prezența grupei carboxil. Cunoscînd structura grupei COOH, putem prezice unele proprietăți ale acizilor organici.

Grupa carboxil conține grupele carbonil C=O și hidroxil OH. Formulele electronică și de structură (cu indicarea efectelor electronice inductiv I și de conjugare M) pentru acidul formic sînt:

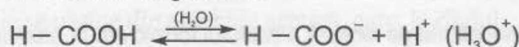
Atomul de oxigen din grupa C=O sărăceşte carbonul prin efectele –I şi –M, creîndu-i un deficit de densitate electronică δ+. Acest atom de carbon ($C^{\delta+}$) îşi recuperează parţial pierderea, atrăgînd cuplul de electroni neparticipanţi ai oxigenului din grupa OH (astfel oxigenul manifestă efectul +M). În consecinţă, oxigenul hidroxilic atrage mai puternic electronii legăturii sale cu hidrogenul, contribuind astfel la o polarizare mai pronunţată a legăturii O–H şi chiar eliberînd hidrogenul sub formă de H^+. Legătura O–H din acizii carboxilici este mai polară decît cea din fenoli şi alcooli.

După proprietăţile lor fizice, acizii se deosebesc considerabil de aldehidele de la care provin. De exemplu, aldehida formică este un gaz, iar acidul formic un lichid cu temperatura de fierbere înaltă. Aceasta se explică prin faptul că între moleculele de acizi se realizează legături de hidrogen în baza atomilor de hidrogen electropozitivi şi a celor de oxigen electronegativi. De obicei, legătura de hidrogen se produce între două molecule, formînd asociaţi, numiţi *dimeri*:

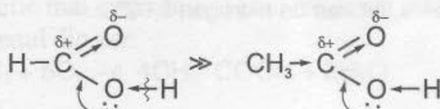


Proprietăţile chimice. Acizii carboxilici se aseamănă mult cu acizii minerali, dar sînt mai slabi ca aceştia.

1. Acizii carboxilici solubili în apă sînt acri la gust, colorează turnesolul şi metiloranjul în roşu, disociază cu formare de protoni:

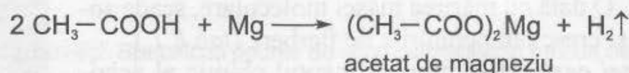


De menţionat că tăria acidului organic depinde şi de natura restului, de care este legată grupa COOH. De exemplu, acidul formic este de 10 ori mai tare decît acidul acetic, în care grupa metil CH_3, prin efectul său electrodonor, micşorează polaritatea legăturii O–H, deci reduce gradul de disociere a acidului:



O dată cu creşterea masei moleculare, tăria acidului carboxilic scade.

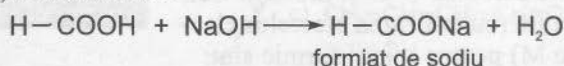
2. Acizii carboxilici, la fel ca acizii minerali, interacţionează cu agenţii bazici (metalele, oxizii bazici, alcaliile, sărurile bazice, amoniacul), formînd sărurile corespunzătoare. De exemplu:



Hidrogenul se elimină cu o viteză mai mică decît în reacţiile acizilor minerali (HCl, H_2SO_4) cu metalele.

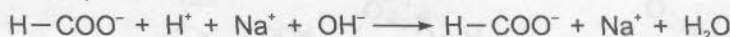
Interacţiunea cu alcaliile este o *reacţie de neutralizare.*

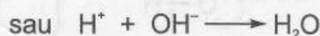
Ecuaţia moleculară:



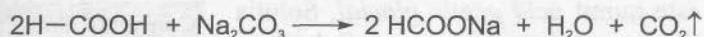
Sărurile acidului formic se numesc *formiaţi*, iar sărurile acidului acetic – *acetaţi*.

Ecuaţia ionică:



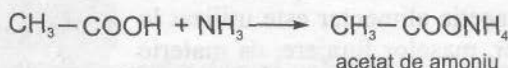


Acizii carboxilici elimină acizii minerali mai slabi sau instabili din sărurile acestora:



$$2H{-}COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,HCOONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

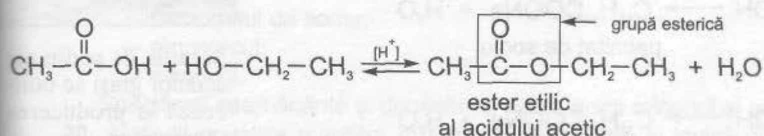
În reacție cu amoniacul se formează sărurile de amoniu:



$$CH_3{-}COOH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{acetat de amoniu}}{CH_3{-}COONH_4}$$

3. O caracteristică importantă a acizilor carboxilici (neîntîlnită la studierea acizilor minerali) este *interacțiunea lor cu alcoolii*, ca rezultat formîndu-se esteri (*reacție de esterificare*).

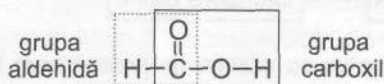
Dacă am încălzi într-o eprubetă acid acetic și alcool etilic în prezența acidului sulfuric concentrat, am simți un miros plăcut de ester etilic al acidului acetic (acetat de etil) (vezi *Lucrarea practică nr.*4):



$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + HO{-}CH_2{-}CH_3 \overset{[H^+]}{\rightleftharpoons} \underset{\text{ester etilic al acidului acetic}}{CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O$$

Reacția decurge doar în prezența acizilor tari; acidul sulfuric concentrat joacă rolul de catalizator. Procesul este reversibil. Echilibrul reacției poate fi deplasat spre dreapta prin eliminarea continuă a apei sau a esterului din amestecul reactant (vezi și *pag.126*).

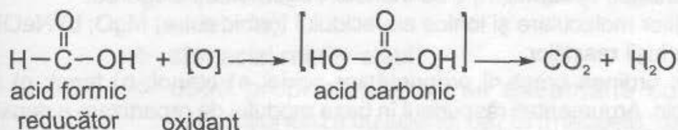
4. *Particularitățile acidului formic.* Spre deosebire de alți acizi carboxilici, acidul formic conține în moleculă un fragment caracteristic pentru aldehide:



$$H{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}H$$

Aceasta îi imprimă acidului formic și proprietăți de aldehidă. Astfel, acidul formic se reduce și se oxidează, participă la reacțiile de identificare a aldehidelor (care sînt ele?).

La oxidarea acidului formic se obține oxid de carbon (IV) și apă:



$$\underset{\substack{\text{acid formic}\\ \text{reducător}}}{H{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH} + \underset{\text{oxidant}}{[O]} \longrightarrow \underset{\text{acid carbonic}}{\left[HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH\right]} \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Răspîndirea în natură și utilizarea. *Acidul formic* se găsește în secrețiile furnicilor, în urzică, ace de pin. Prezența lui o simțim ușor, deoarece are acțiune iritantă asupra pielii.

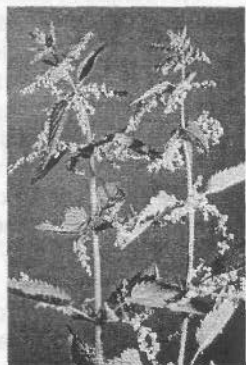
Acidul formic se folosește pe larg în vopsitorie, dubălărie, la sinteza pesticidelor și a esterilor (utilizați în parfumerie și patiserie). În medicină acidul formic servește ca preparat antireumatic (soluție alcoolică de 1,25%), ca remediu de combatere a bolilor la albine, precum și ca agent de conservare a sucurilor, a masei verzi furajere.

Remarcă

Întrucît acizii alcanoici sînt acizi slabi (cu excepția acidului metanoic, de tărie medie), în ecuațiile ionice ei se scriu, de obicei, în formă moleculară.

Grupa $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ este grupă funcțională esterică.





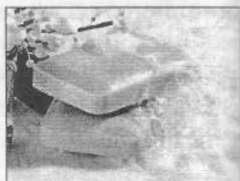
Acidul formic se găsește în furnici, urzică

Acidul acetic se găseşte în plante sub formă de esteri. La rece acidul acetic anhidru este cristalin, semănînd cu gheaţa (T_{top} =+17°C), de aceea este numit *acid acetic glacial*. Soluţia apoasă de 70–80% poartă denumirea de *esenţă de oţet*. Soluţia de 3–5% de acid acetic este folosită în alimentaţie drept condiment. Fiind un agent bactericid, acidul acetic alimentar este utilizat la conservarea ciupercilor, legumelor, maselor furajere, ca materie primă în sinteza fibrelor acetat, coloranţilor, preparatelor medicinale, pesticidelor.

Ştiaţi că...

Consumul global de acid acetic constituie 3,5 mln. tone/an, iar cel de acid formic – 200 mii tone/an.

Acidul palmitic $C_{15}H_{31}COOH$ şi *acidul stearic* $C_{17}H_{35}COOH$ se găsesc în grăsimi în sub formă de esteri ai glicerinei. De aceea ei sînt numiţi şi *acizi graşi*. Ambii acizi sînt insolubili în apă şi interacţionează uşor cu alcaliile:

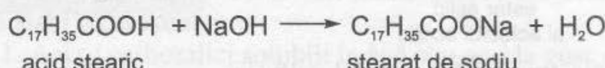


Sărurile de sodiu ale acizilor graşi se utilizează la producerea săpunurilor.



$$C_{15}H_{31}COOH + NaOH \longrightarrow C_{15}H_{31}COONa + H_2O$$

acid palmitic — palmitat de sodiu



$$C_{17}H_{35}COOH + NaOH \longrightarrow C_{17}H_{35}COONa + H_2O$$

acid stearic — stearat de sodiu

Sărurile de sodiu şi potasiu ale acizilor graşi sînt puternic solubile în apă, au proprietatea de a spăla, fiind folosite la producerea săpunurilor solide (cu Na) şi lichide (cu K).

Sărurile de Ca şi Mg ale acizilor graşi sînt insolubile în apă, de aceea în apa dură capacitatea de spălare a săpunurilor scade.

Amestecul de acizi palmitic şi stearic este folosit la fabricarea lumînărilor stearinice.

Evaluare

Explicaţi

11. Aranjaţi în ordinea creşterii temperaturii de fierbere substanţele cu acelaşi număr de atomi de carbon: a) etan; b) etanol; c) etanal; d) acid etanoic. Argumentaţi alegerea.

12. Alcătuiţi ecuaţiile reacţiilor moleculare şi ionice ale acidului formic cu: a) MgO; b) NaOH; c) $NaHCO_3$. Numiţi produşii reacţiilor.

13. Aranjaţi substanţele în ordinea creşterii proprietăţilor acide: a) etanol; b) fenol; c) acid metanoic; d) acid etanoic. Argumentaţi răspunsul în baza modului de repartizare a densităţii electronice în moleculă, folosind efectele inductiv I şi de conjugare M.

14. Pentru fiecare din substanţele indicate în exerciţiul precedent propuneţi cîte o ecuaţie a reacţiei, prin care să demonstraţi proprietăţile lor de acid.

15. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor, care permit a caracteriza acidul formic în calitate de: a) acid; b) aldehidă.

16. Cu ajutorul căror probe experimentale se poate demonstra că cele două substanţe (din perechile de mai jos): a) se aseamănă; b) se deosebesc:
1) etenă şi etină;
2) etină şi acid formic;
3) acid formic şi acid acetic;
4) alcool etilic şi acid acetic.

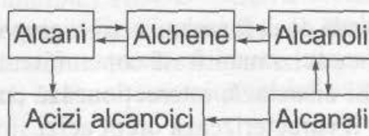
17. La spălarea cu săpun în apă dură apar fulgi lipicioşi. Din ce cauză? Scrieţi ecuaţia reacţiei corespunzătoare în formele moleculară şi ionică.

Rezolvaţi

18. Calculaţi masa acidului acetic obţinut din 2,5 mol etenă, dacă randamentul de formare a aldehidei acetice constituie 75%, iar cel de oxidare a aldehidei 97%.

Activitate în grup

19. Cu ajutorul ecuaţiilor chimice, pe care le veţi aranja în două coloniţe paralele I şi II, descrieţi proprietăţile acizilor minerali în baza acidului sulfuric (coloniţa I) şi ale acizilor carboxilici, avînd drept exemplu acidul acetic (coloniţa II), conform schemei:
a) disocierea;
b) interacţiunea cu:
– metalele;
– oxizii de metale;
– alcaliile;
– carbonatul de sodiu;
– amoniacul;
– alcanolii.
Specificaţi asemănările şi deosebirile dintre acizii minerali şi acizii carboxilici.
20. Alcătuiţi ecuaţiile reacţiilor în formele moleculară şi ionică dintre stearatul de potasiu şi sărurile ce determină duritatea apei.
21. Se dă schema legăturii genetice dintre alcani, alchene, alcanoli, alcanali şi acizii monocarboxilici saturaţi. Completaţi schema cu formule generale şi exemple concrete:



22. Folosind reprezentanţi ai claselor de compuşi organici studiaţi pînă acum, scrieţi cîte 2 ecuaţii ale reacţiilor de: a) combinare; b) descompunere; c) substituţie; d) schimb.

Să reţinem!

➢ *Acizii carboxilici:*
- se obţin prin oxidarea compuşilor organici (alcani, alchene, alcooli, aldehide);
- sînt acizi relativ slabi;
- după proprietăţile lor, se aseamănă cu acizii minerali: disociază, interacţionează cu agenţii bazici (metalele, oxizii de metale, bazele, sărurile bazice, amoniacul);
- în reacţie cu alcoolii formează esteri.

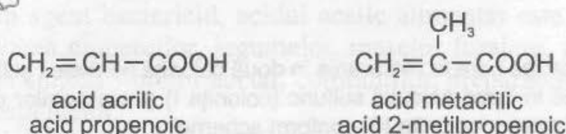
➢ *Particularitatea acidului formic*: manifestă concomitent proprietăţi de acid şi de aldehidă.

capitolul 8

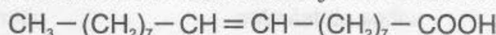
8.3. Reprezentanţi ai altor serii de acizi carboxilici

Noţiuni-cheie
Acizi: alchenoici
alcandioici
aromatici
hidroxicarboxilici

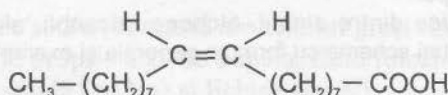
Acizii monocarboxilici nesaturaţi. Acizii monocarboxilici cu o legătură dublă se mai numesc *acizi alchenoici*. Cei mai simpli reprezentanţi ai acizilor alchenoici sînt *acizii acrilic* şi *metacrilic*:



Dintre acizii alchenoici superiori este important *acidul oleic* $C_{17}H_{33}COOH$, care se găseşte în grăsimi şi uleiurile vegetale (alături de acizii palmitic $C_{15}H_{31}COOH$ şi stearic $C_{17}H_{35}COOH$) sub formă de esteri ai glicerinei. Acidul oleic este un lichid uleios. În molecula de acid oleic legătura dublă este situată la mijlocul catenei carbonice:



Din formula de structură rezultă că acidul oleic poate avea o anumită aranjare în spaţiu (*cis* sau *trans*). Cercetările au demonstrat că acidul oleic are structura *cis*:



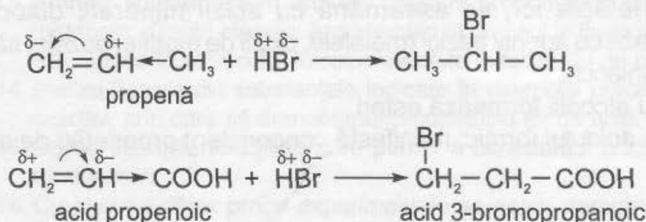
Sarcini imediate

Arătaţi pentru acidul acrilic: disocierea, formarea de săruri şi esteri.

Acizii alchenoici conţin în moleculă două funcţiuni active: grupa carboxil şi legătura dublă. Asemenea acizi manifestă concomitent proprietăţi de acid şi de alchenă. Ei disociază, interacţionează cu agenţii bazici, cu alcoolii, ceea ce îi caracterizează drept acizi.

În calitate de alchene, acizii carboxilici nesaturaţi dau reacţii de adiţie pe locul scindării legăturii π. Adiţia hidrogenului, hidrohalogenurilor, halogenilor sau a apei se realizează ca şi adiţia la alchene.

Adiţia hidracizilor sau a apei la legătura dublă a acizilor alchenoici inferiori nu decurge în mod obişnuit: protonul se adiţionează la atomul de carbon mai puţin hidrogenat. Explicaţia o găsim în modul de repartizare a densităţii electronice în molecula de acid nesaturat, făcînd o comparaţie cu cel din molecula de propenă. De exemplu:



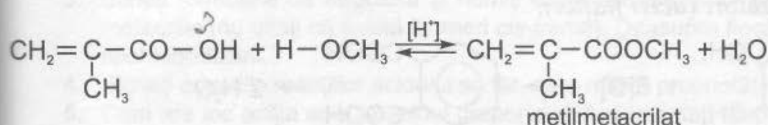
La acizii alchenoici inferiori adiţia hidracizilor şi a apei decurge contrar regulii lui Markovnikov.

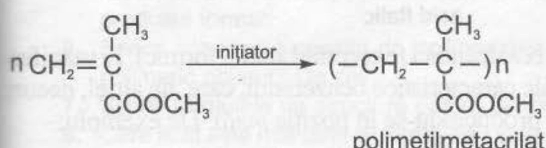
Spre deosebire de propenă, în molecula de acid propenoic grupa COOH este electronoacceptoare şi, prin conjugare, creează un deficit de densitate electronică δ^+ la carbonul marginal. În consecinţă, de acesta se leagă bromul electronegativ.

Acizii alchenoici, asemeni alchenelor, se polimerizează, dar materialul obținut nu are utilizare practică, deoarece nu este stabil (conține grupe carboxil active). De aceea, la polimerizare se iau nu acizii, ci derivații lor, esterii. Acidul metacrilic, de exemplu, este transformat în ester metilic, apoi supus polimerizării:

AMINTIȚI-VĂ

Una dintre cele mai importante transformări ale alchenelor și ale altor compuși ce conțin legătură dublă este reacția de polimerizare.

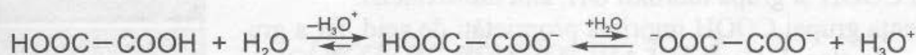




Polimetilmetacrilatul este cunoscut sub numele de *plexiglas* sau de *sticlă organică*. Din sticlă organică se produc diverse piese, folosite în industrie și în gospodăria casnică. Spre deosebire de sticla silicată obișnuită, care ușor se sparge și, practic, nu permite trecerea prin ea a razelor ultraviolete UV (doar 0,6%), sticla organică nu este casantă, ușor poate fi supusă prelucrării mecanice, este mai ușoară și permite trecerea razelor UV (74%).

Acizii dicarboxilici *(alcandioici; dioic* înseamnă două grupe COOH). Seria lor începe cu acidul oxalic (*etandioic*) HOOC–COOH. Acizii alcandioici se aseamănă după proprietăți cu acizii alcanoici, dar sînt mai tari. În molecula lor cele două grupe electronoacceptoare COOH se influențează reciproc, intensificînd polaritatea legăturii O–H. Dintre acizii alcandioici, cel mai tare este acidul oxalic, care întrece de cca 20 de ori aciditatea acidului formic.

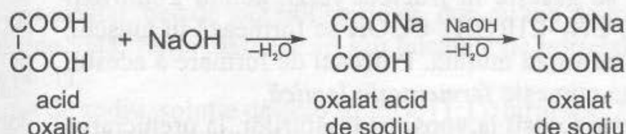
Acizii alcandioici disociază în două etape:



$$HOOC-COOH + H_2O \underset{-H_3O^+}{\rightleftharpoons} HOOC-COO^- \underset{+H_2O}{\rightleftharpoons} {}^-OOC-COO^- + H_3O^+$$

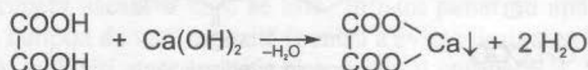
Gradul de disociere în etapa a doua este foarte mic.

Reacțiile acizilor dicarboxilici decurg în două etape, cu formarea intermediară a produșilor monosubstituiți. De exemplu:



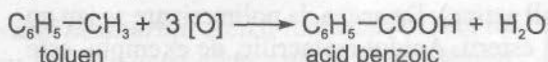
Acidul oxalic reprezintă o substanță cristalină, incoloră, puternic solubilă în apă. Este răspîndit în plante (în special, în măcriș) sub formă de oxalat acid de potasiu.

Acidul oxalic și sărurile lui sînt utilizate ca mordanți la vopsirea țesăturilor, prelucrarea lemnului, pieilor, la analiza chimică. Cu ajutorul acidului oxalic poate fi determinat cantitativ conținutul calciului, datorită insolubilității în apă a oxalatului de calciu:

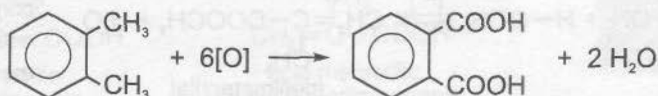


capitolul 8

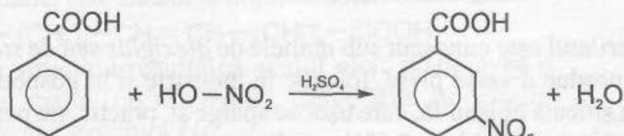
Acizii aromatici. Cel mai simplu reprezentant al acizilor aromatici este acidul benzoic. Acesta se obține prin oxidarea toluenului:



În mod similar, la oxidarea *orto-*, *meta-* sau *para-*xilenului se formează acizii benzendicarboxilici corespunzători (*acizi ftalici*):



Acizii aromatici inferiori sînt mai tari decît cei alcanoici (exceptînd acidul formic). Ei manifestă proprietăți de acid, dar participă și la reacțiile caracteristice benzenului, care, de altfel, decurg mai dificil ca în cazul benzenului, substituția producîndu-se în poziția *meta*. De exemplu:



Acidul benzoic și sărurile lui manifestă proprietăți bactericide și sînt folosite în calitate de conservanți în industria alimentară. Acidul benzoic servește ca materie primă în sinteza coloranților, preparatelor medicinale, parfumurilor.

Din acizii benzendicarboxilici se produc compuși polimerici: mase plastice și fibre sintetice (*lavsan*).

Hidroxiacizii. Compușii organici, ce conțin în moleculă grupa carboxil COOH și grupa hidroxil OH, sînt *hidroxiacizi.*

Prezența grupei COOH imprimă proprietăți de acid, iar a grupei OH – de alcool. Compușii, în molecula cărora grupele OH și COOH sînt învecinate și se influențează reciproc, manifestă o aciditate mai mare decît acizii alcanoici corespunzători.

Hidroxiacizii sînt răspîndiți în natură: acidul *hidroxiacetic* $HO-CH_2-COOH$ se găsește în fructele verzi, acidul *2-hidroxipropanoic* (*lactic*) $CH_3-CH(OH)-COOH$ se formează în mușchi, cașcaval, lapte acru, varză murată. Procesul de formare a acestui acid din glucide se numește *fermentație lactică.*

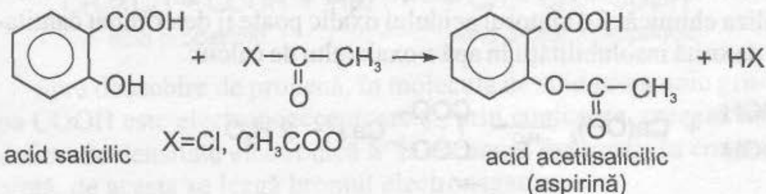
Acidul lactic este folosit la vopsirea țesăturilor, la prelucrarea pieilor, la producerea ciocolatei, băuturilor răcoritoare.

Acidul *2-hidroxibenzoic* (*salicilic*) se utilizează în cantități mari la producerea medicamentelor, inclusiv a aspirinei:

Știați că...

În natură pomușoarele se păstrează timp îndelungat datorită prezenței acidului benzoic în miezul lor.

Durerile ce le simțim după sforțarea îndelungată a mușchilor se explică prin formarea în ei a acidului lactic.



Evaluare

Explicați

1. Definiți acizii alchenoici. Dați exemple și stabiliți formula lor generală.
2. Scrieți primii trei omologi ai acidului propenoic.
3. Scrieți formulele de structură și numiți după nomenclatura sistematică izomerii acidului metacrilic (nu uitați că există izomeri *cis-trans*!). Deasupra fiecărui atom de carbon indicați tipul hibridizării.
4. Scrieți ecuațiile reacțiilor acidului acrilic, care relevă proprietățile lui de: a) alchenă; b) acid.
5. Cum are loc adiția apei la acidul propenoic? Argumentați răspunsul, specificînd modul de repartizare a densității electronice în molecula de acid. Scrieți ecuația reacției. Numiți produsul format.
6. Scrieți schematic ecuația de polimerizare a acidului propenoic. Poate fi utilizat materialul polimeric obținut? De ce?
7. Scrieți formulele de structură pentru doi omologi ai acidului etandioic. Numiți-i.
8. Care acid este mai tare: a) formic sau sulfuric; b) formic sau acetic; c) etanoic sau etandioic? Argumentați aducînd drept exemplu efectele de deplasare a densității electronice în formulele lor electronice și de structură.
9. Scrieți ecuațiile de disociere a perechilor de acizi din exercițiul precedent în concordanță cu tăria acidului corespunzător.
10. În baza acizilor oxalic, benzoic și lactic caracterizați proprietățile acizilor: a) alcandioici; b) aromatici; c) hidroxialcanoici.
11. Numiți domeniile de utilizare a acizilor: a) alchenoici; b) alcandioici; c) aromatici; d) hidroxialcanoici.

Rezolvați

12. Caracterizați produsul format la polimerizarea esterului metilic al acidului metacrilic. Calculați masa de acid metacrilic consumată la producerea unei tone de sticlă organică, dacă randamentul esterificării constituie 72%, iar pierderile tehnologice la etapa polimerizării sînt de 5%.

Lucrările practice nr. 3 și 4

(Reamintiți-vă „*Măsurile de precauție*")

Obținerea acidului acetic și studierea proprietăților lui

Utilaj: stativ cu cleștar, bec de gaz sau spirtieră, dop cu tub de evacuare a gazelor, 6 eprubete, tampon de vată, fierbătoare (nisip sau bucățele de porțelan), un pahar de 250 cm^3, baghetă de sticlă.

Reactivi: acetat de sodiu, soluție de acid sulfuric (1:1), turnesol, 2 granule de zinc sau praf de magneziu, soluție de 8% de NaOH, carbonat de calciu (*marmură*), acid acetic 0,5M, alcool etilic sau izoamilic.

1. Obținerea acidului acetic

Într-o eprubetă *A* introduceți 1 g de acetat de sodiu, 1 cm^3 de soluție de acid sulfuric și 1-2 fierbătoare (pentru fierberea lentă a soluției). Astupați apoi eprubeta *A* cu un dop prevăzut cu tub de evacuare a gazelor și fixați-o în stativ ca în *figura 8.1*. Capătul tubului introduceți-l într-o eprubetă uscată *B* care se află într-un pahar cu apă rece. Acoperiți gura eprubetei *B* cu un tampon de vată umezită (pentru a evita eliminarea în atmosferă a vaporilor de acid acetic). Încălziți atent și uniform conținutul eprubetei *A*.

Treptat, în eprubeta B se vor aduna peste 0,5 cm^3 de acid acetic. Încetați încălzirea și ridicați eprubeta A, fixînd-o în stativ mai sus, eliberînd astfel eprubeta B.

Diluați acidul acetic din eprubeta B cu 1 cm^3 de apă și împărțiți-o în 3 părți egale în eprubetele I, II și III (dacă experiența nu a reușit, folosiți acid acetic de concentrația 0,5 M din laborator).

2. *Studierea proprietăților acidului acetic.* Probele *a* și *b* asupra acidului acetic efectuați-le în paralel cu cele asupra acidului sulfuric.

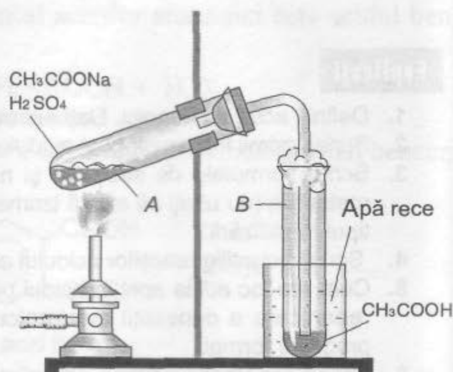


Fig.8.1. Instalație pentru obținerea acidului acetic

a) *Acțiunea asupra indicatorilor*. În eprubeta I și într-o eprubetă cu același volum de H_2SO_4 adăugați cîte o picătură de turnesol. Ce observați? Notați intensitatea culorii în fiecare caz.

Adăugați apoi cu picătura în fiecare eprubetă soluție de NaOH pînă la schimbarea culorii, adică pînă la neutralizarea deplină a acizilor. Cîte picături de alcalie s-au consumat pentru CH_3COOH și cîte pentru H_2SO_4?

b) *Interacțiunea cu zincul (sau cu magneziul)*. În eprubeta II și în alta cu acid sulfuric adăugați cîte o granulă de zinc. În care caz reacția decurge mai activ (produce un volum mai mare de gaz)?

c) *Interacțiunea cu carbonatul de calciu*. Montați aceeași instalație ca în *figura 8.1* (folosind alte eprubete). În eprubeta A introduceți o granulă de marmură, iar în eprubeta B – apă de var. În eprubeta A turnați soluția de acid acetic (din eprubeta III) și imediat astupați-o. Urmăriți ca tubul de evacuare să se afle în apa de var.

Ce observați? Cînd nu se mai elimină gazul, scoateți capătul tubului din apa de var.

d) *Interacțiunea cu alcoolii*. Într-o eprubetă adăugați consecutiv cîte 5 picături de soluție de acid acetic și de alcool etilic sau izoamilic, apoi două picături de acid sulfuric concentrat și 2 fierbătoare. Agitînd conținutul eprubetei, încălziți-l atent la flacără slabă timp de 2-3 min. Turnați amestecul obținut într-un pahar cu 200 cm^3 de apă. Amestecați cu o baghetă de sticlă. Ce miros se simte?

Transcrieți și completați tabelul de mai jos, descrieți mersul experiențelor, notați efectele observate, scrieți ecuațiile reacțiilor în formele moleculară și ionică.

Utilaj și reactivi	Modul de lucru	Observații	Concluzii. Ecuațiile reacțiilor

Răspundeți la întrebările:

1. Care acizi pot fi folosiți la obținerea acidului acetic din sarea lui?

2. Din ce cauză, la momentul încetării eliminării vaporilor din eprubeta A prin tubul de evacuare a gazelor, trebuie de scos imediat capătul tubului din soluție (din eprubeta B)?

3. Care observații permit a concluziona că acidul acetic este mai slab decît acidul sulfuric?

4. Cum trebuie scrisă formula acidului acetic în ecuațiile ionice: sub formă moleculară sau ionică?

5. Din ce cauză acidul acetic substituie acidul carbonic din sarea lui (experiența 2 *c*)?

Test
de evaluare sumativă la tema: *Acizii carboxilici*

Timp de lucru – 40 min.

1. Formula generală a acizilor monocarboxilici saturați este:
   a) $C_nH_{2n+2}COOH$;
   b) $C_nH_{2n}O_2$;
   c) $C_nH_{2n+1}O_2$;
   d) $C_nH_{2n}COOH$.
2. Indicați pentru acidul butanoic:
   a) 2 omologi; b) un izomer de catenă; c) un izomer de funcțiune.
   Scrieți formulele lor de structură şi numiți-i după nomenclatura sistematică.
3. Acidul formic se obține prin:
   a) hidratarea acetilenei;
   b) tratarea alcaliei cu oxid de carbon (II);
   c) oxidarea etanalului;
   d) tratarea cu acid a formiatului de sodiu.
4. Indicați şirul în care substanțele sînt aranjate în ordinea creşterii acidității lor:
   a) $CH_3–CH_2–OH$, $CH_3–COOH$, $CH_3–CH_3$;
   b) $CH_3–OH$, $H–COOH$, $CH_3–COOH$;
   c) $Cl–CH_2–COOH$, $Cl_3C–COOH$, $CH_3–COOH$;
   d) $CH_3–OH$, $CH_3–COOH$, $H–COOH$.
5. Finisați doar ecuațiile ce pot decurge:
   a) $H–COOH + Zn \longrightarrow$
   b) $CH_3–COOH + H_2O \longrightarrow$
   c) $CH_3–COOH + Na_2SO_4 \longrightarrow$
   d) $H–COOH + [O] \longrightarrow$
   e) $CH_3–COOH + CH_3–OH \longrightarrow$
6. Scrieți ecuația reacției de neutralizare a acidului acetic cu KOH în formele moleculară şi ionică.
7. Indicați asemănările dintre alcanoli şi acizii alcanoici:
   a) ambii sînt instabili;
   b) manifestă aceeaşi aciditate;
   c) conțin legături de hidrogen;
   d) se oxidează în aer.
8. *Rezolvați problema*: La 200 g soluție de acid acetic de 75% s-a adăugat o cantitate insuficientă de hidrogenocarbonat de sodiu. Ca rezultat s-au degajat 25 l de CO_2 (c.n.). Calculați:
   a) masa acidului acetic rămas în soluție;
   b) masa de hidrogenocarbonat de sodiu necesar la neutralizarea restului de acid acetic.

9. Compuşii esterici

9.1. Esterii alchilalcanoici

Caracteristica generală. Esterii sînt derivaţi ai acizilor carboxilici.



Reacţia dintre un acid carboxilic şi un alcool se numeşte *reacţie de esterificare*.

Noţiuni-cheie

Ester
Esterificare
Reversibilitate
Hidroliză acidă
Hidroliză bazică

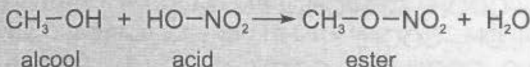
În formă generală, ecuaţia reacţiei de esterificare poate fi scrisă astfel:

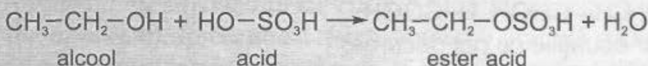


(R şi R′ sînt resturi de hidrocarburi)



Interacţiunea acizilor minerali oxigenaţi cu alcoolii poate fi specificată, de asemenea, ca o esterificare. De exemplu:

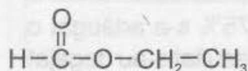




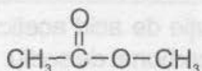
Dar în chimia organică se consideră *esterificare* interacţiunea dintre un acid carboxilic şi un alcool cu formarea produsului ce conţine grupa esterică –COO–.

Esterii formaţi din acizi monocarboxilici saturaţi şi alcoolii monoxidroxilici saturaţi sînt numiţi *alchilalcanoaţi*. Formula lor generală este identică cu cea a acizilor alcanoici $C_nH_{2n}O_2$. Prin urmare, esterii alchilalcanoici sînt izomeri de funcţiune cu acizii alcanoici. Denumirea esterilor este alcătuită din numele alcoolului şi al acidului ce îl formează. Structurile şi denumirile izomerilor cu compoziţia $C_3H_6O_2$ sînt următoarele:

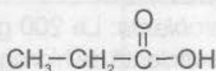
Formula generală a esterilor este $C_nH_{2n}O_2$. Esterii sînt izomeri de funcţiune cu acizii carboxilici.



ester etilic al acidului formic (etilmetanoat)



ester metilic al acidului acetic (metiletanoat)

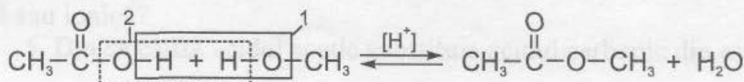


acid propanoic

Sarcini imediate

Cum poate fi deplasat echilibrul reacţiei de esterificare spre formarea esterului?

Obţinerea. Reacţia de esterificare, după cum s-a menţionat la tema *Acizii carboxilici*, decurge în prezenţa catalizatorilor (acizi tari) şi este reversibilă. La scrierea ecuaţiei apar 2 variante de formare a apei:



Din ce părţi componente se formează apa în această reacţie?

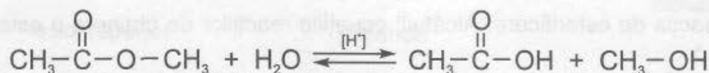
La formarea moleculei de apă ar trebui să participe protonul din molecula de acid şi grupa hidroxil din molecula de alcool (1), dar cercetările au demonstrat contrariul. În cazul în care reacţia a fost efectuată cu folosirea alcoolului cu izotop de oxigen ^{18}O, s-a observat că acesta rămîne în componenţa esterului (2):



Rezultă că la interacţiunea acidului carboxilic cu alcoolul, grupa hidroxil se detaşează de la molecula de acid, iar protonul de la cea de alcool.

Proprietăţile. Esterii sînt substanţe lichide sau solide, insolubile în apă.

Cea mai importantă transformare a esterilor este *hidroliza*. Cu ajutorul acestei reacţii, din esterii accesibili (naturali) se obţin diferiţi alcooli şi acizi carboxilici. Hidroliza cu apă în prezenţa acizilor tari este reacţia inversă esterificării:



Condiţiile de deplasare a echilibrului spre dreapta în cazul hidrolizei acide sînt aceleaşi ca la reacţia de esterificare (vezi şi *ex.* 4).

Mai rentabilă este hidroliza cu agenţi bazici (hidroliză bazică). De exemplu:



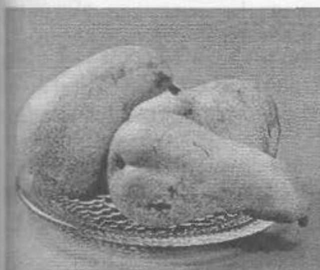
Acetatul de sodiu format nu interacţionează cu alcoolul metilic şi, astfel, procesul este ireversibil.

Răspîndirea în natură şi utilizarea. Esterii inferiori se găsesc în fructe, flori, pomuşoare, conferindu-le o aromă specifică, iar cei superiori – în ceară.

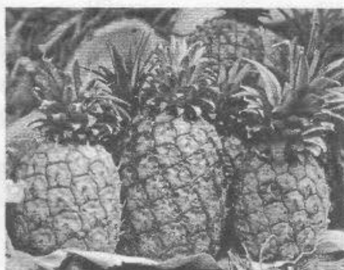
Remarcă

Ceara este de provenienţă: *animală* (ceara de albine, lanolina de pe lîna de oi), *vegetală* (sub formă de pelicule protectoare) şi *minerală* (ozocherită).

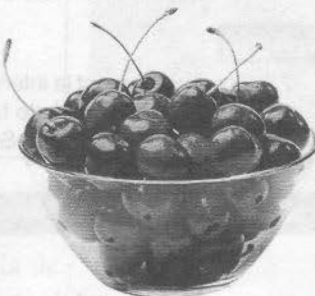
Din esterii inferiori (preparaţi pe cale chimică) se obţin diferite esenţe de fructe (de pere, ananas, vişine, prune, mere etc.). Izoamilacetatul ($CH_3COOC_5H_{11}$) are miros de pere, etilbutanoatul ($C_3H_7COOC_2H_5$) – de ananas ş.a. Din esenţe se produc parfumuri, băuturi răcoritoare, produse de patiserie şi cofetărie.



Perele conţin izoamilacetat $CH_3COOC_5H_{11}$



Etilbutanoatul $C_3H_7COOC_2H_5$ are miros de ananas

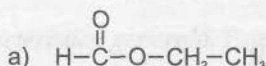
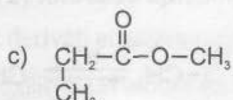
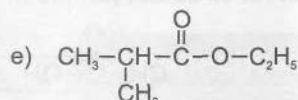
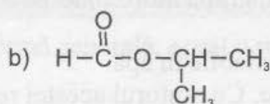
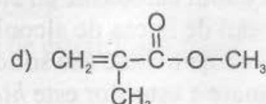


Vişinile conţin amilformiat $HCOOC_5H_{11}$

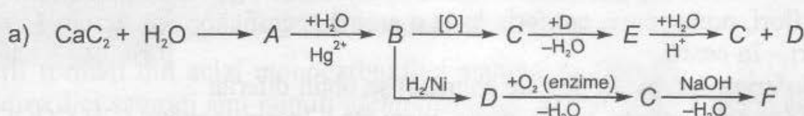
Evaluare

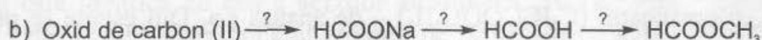
Explicați

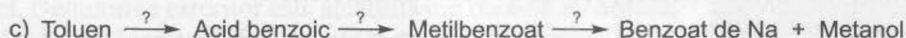
1. Numiți esterii:

2. Scrieți formulele de structură pentru izomerii cu formula moleculară $C_4H_8O_2$ (6 izomeri). Numiți-i.
3. Definiți reacția de esterificare. Alcătuiți ecuațiile reacțiilor de obținere a esterilor indicați în exercițiul 1.
4. Arătați specificul reacției de esterificare. Ce factori contribuie la deplasarea echilibrului spre formarea esterului:
   a) prezența catalizatorului;
   b) ridicarea presiunii;
   c) mărirea temperaturii;
   d) folosirea în exces a unei din substanțele inițiale;
   e) eliminarea unuia dintre produșii de reacție din amestecul reactant?
5. Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză a metilacetatului: a) cu ajutorul apei în prezență de acizi; b) cu soluții de alcalii. Comparați aceste tipuri de hidroliză acidă și bazică. Prin ce se aseamănă și prin ce se deosebesc ele?
6. Efectuați transformările:







Rezolvați

7. Compusul format la interacțiunea unui acid alcanoic cu un alcanol conține în moleculă 48,65% de carbon și 8,11% de hidrogen. Determinați formulele moleculare ale compușilor inițiali și produsului de reacție. Scrieți formulele de structură posibile și denumiți aceste substanțe.

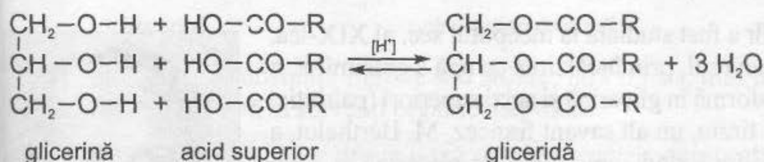
Să reținem!

- Esteri sînt compușii ce conțin în moleculă gruparea $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-$.
- Ei se obțin prin interacțiunea acizilor carboxilici cu alcoolii.
- Esterii se supun hidrolizei (reacția inversă esterificării).

9.2. Grăsimile – esteri glicerici

La formarea esterilor participă reprezentanți a diverselor serii de acizi carboxilici și de alcooli. Există un grup numeros și foarte variat de compuși esterici naturali, formați din acizi monocarboxilici superiori și dintr-un singur alcool – din glicerină. Acești compuși se numesc *gliceride.*

Ecuația reacției de formare a esterilor glicerici (în formă generală) este următoarea:



Noțiuni-cheie

Gliceride
Lipide
Grăsimi, uleiuri
Hidroliză
Hidrogenare
Rîncezire
Polimerizare
Săpunuri
Detergenți

Gliceridele naturale constituie masa principală a lipidelor (din greacă *lipos* „grăsime"). Lipidele au o largă răspîndire în natură. După componența, structura și funcțiile lor, ele se împart în simple și compuse.

Gliceridele sînt esterii glicerinei cu acizii carboxilici.

Lipidele simple, numite și *grăsimi*, sînt, propriu-zis, gliceridele. *Lipidele compuse* sînt alcătuite din gliceride legate cu resturi de zaharide, acid fosforic, compuși ai sulfului.

Grăsimile constituie principala rezervă energetică a organismului. În plante grăsimile se depun, de obicei, în fructe și semințe (*tab.9.1*), iar în organismele uman și animal – în straturile de sub piele, în țesuturile ce învelesc organele interne.

Tabelul 9.1. **Conținutul grăsimilor în fructele și semințele plantelor**

Planta	Conținutul, %	Planta	Conținutul, %
Floarea-soarelui	51	Grîu	2,7
Soia	20	Secară	2,5
Arahide	50	Porumb	5,6
Măsline	50	Orez	2,9
Cînepă	33	Ovăz	7,2
Cacao (boabe)	52	Harbuz (semințe)	30

Lipidele, hidrații de carbon și proteinele sînt componentele de bază ale celulelor, fiind responsabile de schimbul de substanțe în celule și de protecția organismului.

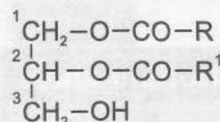
Diversitatea gliceridelor. Sub aspect general, gliceridele pot fi divizate în funcție de:

a) gradul de esterificare a grupelor hidroxil din molecula de glicerină (*mono-*, *di-*, *trigliceride*);

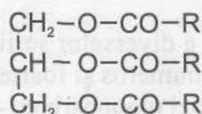
b) aranjarea reciprocă a grupelor esterice în pozițiile 1, 2 și 3 ale catenei glicerinice;

c) natura resturilor de acizi carboxilici (*gliceride omogene* sau *mixte*).

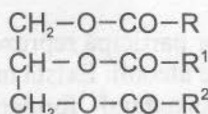
De exemplu:



1,2-digliceridă



trigliceridă omogenă



trigliceridă mixtă

R, R^1 *şi* R^2 sînt resturi de hidrocarburi.

În continuare vor fi examinate doar gliceridele ce intră în componenţa grăsimilor.

Compoziţia grăsimilor a fost studiată la începutul sec. al XIX-lea. Chimistul francez M. Chevreul, prin încălzirea cu apă a grăsimilor, a stabilit că acestea se transformă în glicerină şi acizi superiori (palmitic, stearic, oleic). Puţin mai tîrziu, un alt savant francez, M. Berthelot, a efectuat procesul invers: încălzind amestecul de glicerină şi acizi superiori în prezenţa acizilor tari, a obţinut grăsime. Astfel, s-a confirmat că grăsimile sînt esteri ai glicerinei şi ai acizilor superiori.

Cercetările ulterioare au demonstrat că în componenţa grăsimilor intră peste 200 de resturi de acizi carboxilici saturaţi şi nesaturaţi, cu catena neramificată. Asemenea acizi au fost numiţi *acizi graşi*. Acizii nesaturaţi au aranjare *cis* (vezi structura acidului oleic, *pag.114*).

Grăsimile sînt alcătuite preponderent din trigliceride mixte.

Un anumit fel de grăsime (de exemplu, untul de vacă, uleiul de porumb, grăsimea de porc sau cea de vită etc.) constituie un amestec de anumite gliceride, aflate într-un anumit raport.

Cea mai mare pondere în componenţa grăsimilor o au 5–8 acizi graşi cu 12–18 atomi de carbon în moleculă (*tab.9.2*).

Tabelul 9.2. **Principalii acizi graşi ce alcătuiesc gliceridele din grăsimi**

Formula moleculară	Denumirea istorică (şi sistematică)
Acizi saturaţi	
$C_{11}H_{23}COOH$	Acid lauric (dodecanoic)
$C_{13}H_{27}COOH$	Acid miristic (tetradecanoic)
$C_{15}H_{31}COOH$	Acid palmitic (hexadecanoic)
$C_{17}H_{35}COOH$	Acid stearic (octadecanoic)
$C_{19}H_{39}COOH$	Acid arahic (eucosanoic)
Acizi nesaturaţi	
$C_{17}H_{33}COOH$	Acid oleic (9-octadecenoic)
$C_{17}H_{31}COOH$	Acid linolic (9,12-octadecadienoic)



Dacă grăsimile ar conţine doar resturile a 5 acizi graşi, atunci (conform calculelor matematice), variind poziţia şi natura lor în moleculă, am obţine 75 de trigliceride, iar dacă vor fi prezenţi 8 acizi graşi – 250 de trigliceride. În cazul în care

Ştiaţi că...

Laptele de vacă conţine cca 3,6% grăsimi, iar cel de capră – 4,8%.

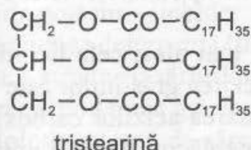


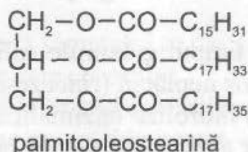
Marcelin Pierre Berthelot
(1827–1907)

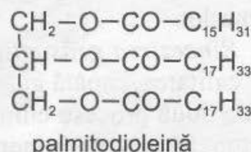
Unul dintre cei mai de vază chimişti din secolul al XIX-lea. Autor a multor sinteze organice, printre care sinteza alcanilor (din iodoalcani, din alchene), a benzenului (prin trimerizarea acetilenei), a metanolului, a formiatului de sodiu, a grăsimilor (din glicerină şi acizi graşi).

se va lua în considerare şi posibilitatea formării concomitente a *mono-* sau *di-* gliceridelor, cifrele căpătate vor fi extrem de mari. Prin aceasta se explică varietatea mare a tipurilor de grăsimi.

Nomenclatura şi proprietăţile fizice. Denumirea gliceridei este alcătuită în baza numelui acizilor ce o formează. Mai frecvent sînt folosite denumirile vechi. De exemplu:







Gliceridele sînt substanţe lichide sau solide, fără miros, mai uşoare decît apa şi insolubile în ea. Se dizolvă în solvenţi organici nepolari.



Gliceridele în care prevalează resturi de acizi nesaturaţi sînt lichide (uleiurile), iar cele preponderent saturate sînt solide (grăsimile solide).

Gliceridele individuale solide au puncte fixe de topire, iar grăsimile solide se topesc în intervale mari de temperaturi, deoarece sînt formate din amestecuri de gliceride.

Proprietăţile chimice. Gliceridele participă la reacţiile caracteristice esterilor (hidrolizele acidă şi bazică). Gliceridele nesaturate manifestă proprietăţi de alchenă, dînd reacţii de adiţie, oxidare, polimerizare.

1. *Hidrogenarea.* Unele uleiuri sînt mai ieftine şi mai accesibile decît grăsimile solide, însă mai puţin stabile (treptat obţin gust iute, amar şi miros neplăcut), întrucît sînt formate din gliceride nesaturate. De aceea uleiurile sînt supuse saturării prin hidrogenare. Procedeul tehnologic include barbotarea sub presiune a hidrogenului prin amestecul înfierbîntat de ulei şi catalizator de nichel fin pulverizat. Produsul solid obţinut se numeşte *salomas (fig. 9.1).*

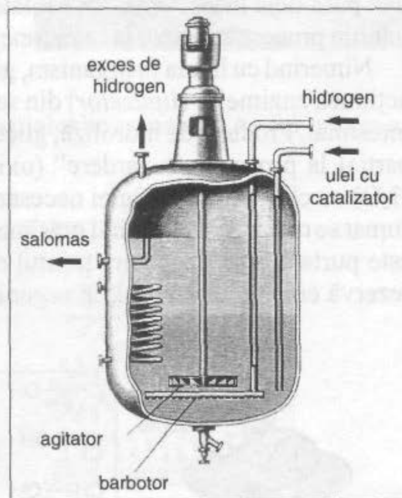
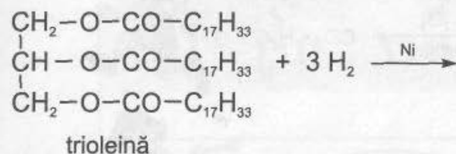
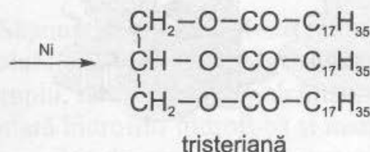


Fig. 9.1. Autoclav de hidrogenare a uleiurilor

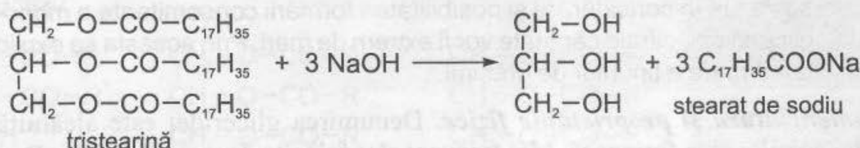
Ecuaţia de hidrogenare decurge conform schemei:





După purificare, salomasul este folosit în scopuri tehnice şi la producerea margarinei. Din salomas, prin reacţia de hidroliză, se produc săpunuri şi glicerină.

2. *Hidroliza* grăsimilor este catalizată de agenţi acizi sau bazici. Hidroliza biochimică decurge în prezenţa enzimelor (*lipaze*):



Sărurile de sodiu sau potasiu ale acizilor graşi saturaţi sînt componentele de bază ale săpunurilor.

3. *Rîncezirea grăsimilor*. Cu timpul grăsimile solide, dar, mai ales, cele lichide îşi pierd calitatea, capătă gust şi miros neplăcut (rîncezesc). Rîncezirea grăsimilor este cauzată de două procese chimice: a) hidroliza enzimatică cu formarea acizilor carboxilici; b) autooxidarea cu obţinerea unor aldehide şi cetone cu miros neplăcut. Aerul, lumina şi umezeala grăbesc procesul de rîncezire, de aceea, se recomandă a păstra grăsimile la întuneric, în lipsă de aer. O soluţie a acestei probleme sînt adaosurile de antioxidanţi.

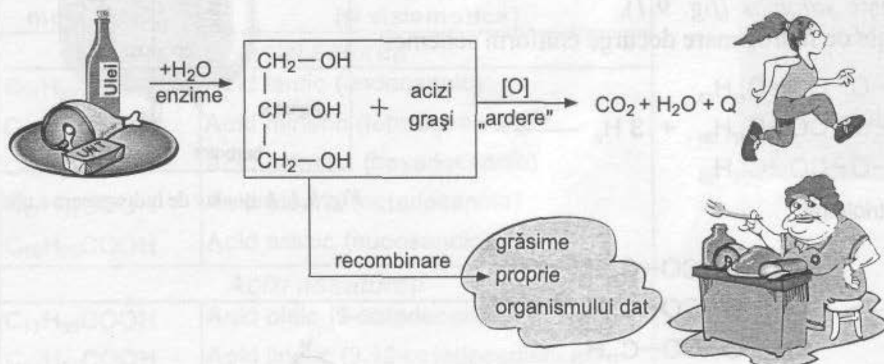
4. *Polimerizarea* grăsimilor nesaturate are loc cu scindarea legăturilor π din resturile acide ale moleculelor de gliceride. Fiind depuse în strat subţire, uleiurile de floarea-soarelui, porumb, cînepă, in ş.a. cu timpul se usucă, formînd în aer pelicule transparente, elastice şi stabile la acţiunea factorilor externi (*uleiuri sicative*). Această proprietate a uleiurilor stă la baza folosirii lor la producerea industrială a vopselelor, uleiurilor de firnis, lacurilor, linoleumurilor.

Rolul biologic al grăsimilor. Importanţa biologică a grăsimilor a fost pusă deja în evidenţă. În calitate de sursă energetică, grăsimile întreţin procesele ce stau la baza funcţionării întregului organism.

Remarcă

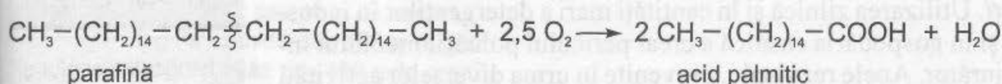
Utilizarea uleiurilor sicative la pregătirea vopselelor a jucat un rol important în dezvoltarea picturii.

Nimerind cu hrana în organism, grăsimile se supun hidrolizei sub acţiunea enzimelor (*lipazelor*) din salivă, a sucului gastric şi a celui intestinal. Produşii de hidroliză, glicerina şi acizii graşi, se consumă parţial la procesul de „ardere" (oxidare eşalonată pînă la CO_2 şi H_2O) cu eliminarea energiei necesare organismului. Restul neconsumat se recombină, formînd grăsime, proprie organismului dat, care este purtată prin sînge spre ţesutul de grăsime, unde se depune ca rezervă energetică. Astfel, în organism se realizează schema:



Săpunurile şi detergenţii sintetici. Componentele de bază ale săpunurilor sînt sărurile de sodiu sau potasiu ale acizilor carboxilici superiori. Aceştia se obţin fie prin hidroliza grăsimilor saturate, fie prin oxidarea hidrocarburilor superioare din petrol (C_{18}–C_{34} – parafina).

În ultimul caz acizii se obțin conform schemei:



$$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2 \wr CH_2-(CH_2)_{14}-CH_3 + 2,5\,O_2 \longrightarrow 2\,CH_3-(CH_2)_{14}-COOH + H_2O$$

Asemenea acizi sînt tratați ulterior cu hidroxizi de sodiu sau de potasiu. Sărurile de sodiu sînt solide, iar cele de potasiu – lichide.



Acțiunea detergentă (de spălare) a săpunului se datorează structurii sărurilor din care este constituit.

În ce mod trece grăsimea în apă în timpul spălării?

Soluția apoasă de săpun conține anioni (de exemplu, $C_{17}H_{35}COO^-$), care sînt formați din două părți: una polară, solubilă în apă (hidrofilă) și alta nepolară, solubilă în grăsime (hidrofobă). Asemenea substanțe se numesc *tensioactive.*



În timpul spălării, picăturile de grăsime de pe material sînt pătrunse de capetele nepolare, acoperindu-se cu grupe încărcate negativ COO^-. Are loc respingerea, adică dispersarea petei de ulei și formarea unei emulsii alcalino-apoase. Astfel grăsimea trece în soluție (*fig.9.2, a, b, c*).

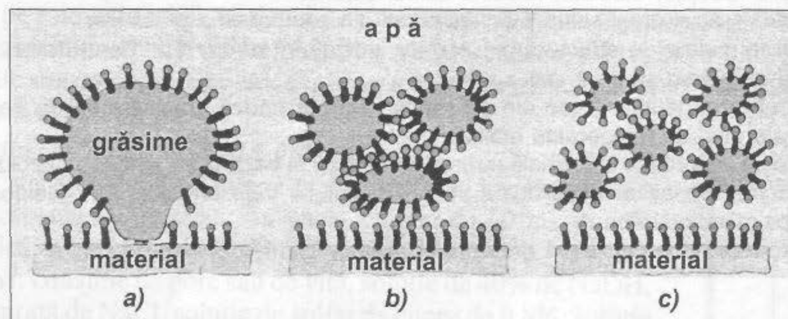
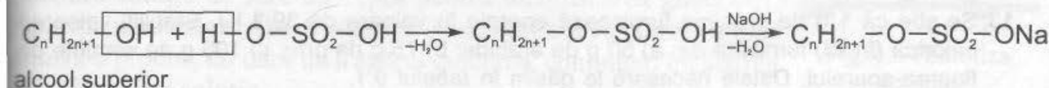


Fig. 9.2. Mecanismul spălării grăsimii de pe material

Săpunurile au capacitate redusă de spălare în apa dură, deoarece formează săruri insolubile cu ionii Ca^{2+}, Mg^{2+}. Mult mai eficienți în acest sens sînt detergenții sintetici. De exemplu, sărurile acizilor alchilsulfurici, din care se produc prafuri de spălat, au structură similară hidrofilo-hidrofobă și manifestă aceeași capacitate de spălare ca și componenții săpunurilor, dar nu formează precipitat în apa dură. Sărurile acizilor alchilsulfurici se obțin conform schemei:



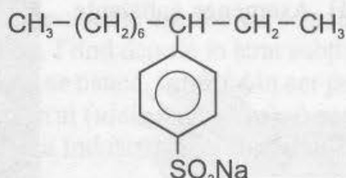
$$\boxed{C_nH_{2n+1}-}\boxed{OH + H}-O-SO_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{} C_nH_{2n+1}-O-SO_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} C_nH_{2n+1}-O-SO_2-ONa$$

Protecția mediului înconjurător contra poluării cu detergenți. Utilizarea zilnică și în cantități mari a detergenților în industrie și în gospodăria casnică a creat pericolul poluării mediului înconjurător. Apele reziduale, provenite în urma diverselor activități ale omului, legate de utilizarea detergenților, se scurg în rîuri, bazine acvatice, poluînd solul, apele, în mod indirect sporind riscul intoxicării organismelor vii. Este important să fie asigurate condițiile de menținere a mediului ecologic pur:

– apele de spălare să fie acumulate în bazine cu destinație specială;

– să fie create noi tipuri de detergenți cu o capacitate pronunțată de biodegradare (descompunere în condiții naturale sub acțiunea microorganismelor).

Unul din detergenții moderni biodegradabili are formula:



Știați că...

Istoricul, filosoful și omul de știință roman Pliniu cel Bătrîn, unul dintre cei mai de vază oameni ai antichității, în sec. I d.Hr., descrie procesul de obținere a săpunului prin tratarea cu cenușă a grăsimilor animale.

Evaluare

Răspundeți

1. Caracterizați gliceridele, indicînd clasa la care sînt referite și răspîndirea lor în natură.
2. Numiți factorii ce cauzează marea diversitate a gliceridelor.
3. Descrieți experiențele cu ajutorul cărora a fost determinată structura grăsimilor. Scrieți ecuațiile reacțiilor studiate, folosind acidul stearic.
4. Numiți 3-4 acizi grași saturați și nesaturați din componența grăsimilor.
5. Scrieți formulele de structură ale acizilor indicați în *tabelul 9.2*. Pentru acizii nesaturați arătați aranjarea spațială *cis*.
6. Explicați proprietățile fizice ale grăsimilor. Din ce cauză grăsimile solide se topesc în intervale mari de temperaturi înalte?
7. Care este importanța industrială a reacțiilor ce stau la baza hidrogenării și hidrolizei grăsimilor? Scrieți ecuațiile reacțiilor pe baza exemplului trigliceridelor: a) 2-oleinodistearină; b) 1-palmitodioleină.
8. Indicați factorii ce cauzează rîncezirea grăsimilor și măsurile de prevenire.

Explicați

9. Comparați formulele de structură ale etenei și trioleinei. Care din ele este mai potrivită pentru a forma la polimerizare: a) materiale fibrogene; b) pelicule?
10. Explicați rolul biologic al grăsimilor. Care este sensul expresiei: „Valoarea calorică a grăsimii"?
11. Ce sînt substanțele tensioactive? Explicați mecanismul acțiunii lor asupra grăsimilor în timpul spălării.
12. Studiați indicațiile de pe cutiile cu detergent folosit de voi acasă. Cum se numesc ei, ce conțin și în ce scopuri sînt recomandați?

Rezolvați

13. Se știe că 1 g de grăsime furnizează energie în valoare de 39,3 kJ. Stabiliți valoarea calorică (în kJ) furnizată de: a) 50 g de arahide; b) 75 g de grîu; c) 100 g de semințe de floarea-soarelui. Datele necesare le găsim în *tabelul 9.1*.

14. Care produse pun la dispoziția organismului mai multă energie:
a) 4 g de soia sau 40 g de secară;
b) 50 g de arahide sau 300 g de grîu;
c) 100 g de ovăz sau 450 g de orez?

15. Calculați volumul minim orientativ de lapte de vacă necesar pentru producerea unei cantități de unt cu masa de 10 kg.

Să reținem!

- Grăsimile sînt esteri ai glicerinei şi acizilor superiori.
- Grăsimile solide conțin resturi de acizi saturați, cele lichide – de acizi nesaturați.
- Uleiurile prin hidrogenare se transformă în grăsimi solide.
- Grăsimile se hidrolizează cu formare de glicerină şi acizi graşi.
- Grăsimile sînt principala sursă energetică a organismului.

Lucrarea practică nr. 5

(Reamintiți-vă „*Măsurile de precauție*")

1. Solubilitatea grăsimilor

Veselă: 3 eprubete cu dop, pipetă.

Reactivi: grăsime solidă sau ulei, benzen, alcool etilic, apă distilată.

Mersul lucrării: În trei eprubete introduceți cîte o bucățică egală de grăsime solidă (sau cîte 3 picături de ulei). În prima eprubetă turnați 1 ml de benzen, în a doua 1 ml de alcool etilic, în a treia 1 ml de apă distilată. Astupați eprubetele şi agitați conținutul lor. Lăsați-le apoi să se liniştească. Ce observați? În care din eprubete grăsimea s-a dizolvat complet şi în care parțial?

Notați pe caiete (în tabel, vezi mai jos) mersul probelor de stabilire a solubilității grăsimilor în dizolvanți organici polari (alcool), nepolari (benzen) şi în apă. Ținînd cont de faptul că grăsimile sînt compuşi nepolari, explicați respectarea principiului solubilității „nepolarul se dizolvă în nepolar".

2. Obținerea săpunului din grăsimi

Utilaj: stativ metalic cu inel şi plasă metalică, bec de gaz sau spirtieră, capsulă de porțelan sau pahar chimic de 50 ml, pipetă, pîlnie conică, baghetă de sticlă, 3 eprubete, hîrtie de filtru, ochelari.

Reactivi: Grăsime de porc sau de vită, soluție de 40% de NaOH, soluție saturată de NaCl, soluție de sulfat de cupru de 0,8%, soluție de acid sulfuric de 20%, apă distilată.

Mersul lucrării. Puneți ochelarii! Introduceți în capsulă sau în pahar 5 g de grăsime, turnați 15 ml soluție de NaOH şi încălziți-le pe plasa metalică (vezi *fig.9.3*) la o flacără slabă, periodic agitînd. Cînd amestecul va începe să fiarbă, adăugați 1-2 ml de apă şi iar încălziți agitînd atent. Peste 10–15 min luați cu pipeta puțină soluție (probă) şi introduceți-o într-o eprubetă uscată. Adăugați la probă o picătură soluție de sare de cupru pentru identificarea glicerinei. Apariția unei culori albastru-aprins demonstrează că hidroliza grăsimii s-a produs, iar dacă nu a apărut culoarea, continuați încălzirea şi iar încercați soluția.

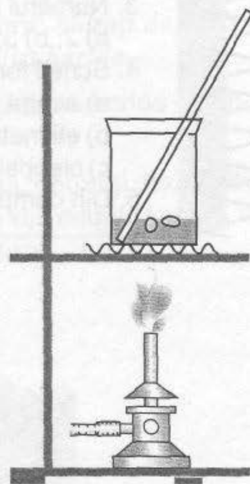


Fig.9.3. Hidroliza grăsimii

La sfîrşitul hidrolizei încetaţi încălzirea, lăsaţi paharul să se răcească şi apoi adăugaţi în el 10 ml de soluţie saturată de NaCl. Săpunul se ridică la suprafaţă. Filtraţi amestecul prin hîrtia de filtru şi spălaţi săpunul pe filtru cu 2 ml de apă distilată.

Transferaţi săpunul într-o eprubetă şi adăugaţi la el 2 ml de apă distilată. Agitaţi energic amestecul. Dacă nu se observă formarea spumei, încălziţi puţin eprubeta şi iar agitaţi.

Transferaţi 1 ml de soluţie în altă eprubetă şi adăugaţi la agitare 10 picături de soluţie de acid sulfuric. Ce observaţi?

Transcrieţi şi completaţi pe caiete tabelul de mai jos.

Descrieţi mersul lucrării, notaţi observaţiile, scrieţi ecuaţiile reacţiilor. Spălaţi vesela.

Utilaj şi reactivi	Modul de lucru	Observaţii	Concluzii. Ecuaţiile reacţiilor

Test

de evaluare sumativă la tema: *Compuşii esterici*

Timp de lucru – 20 min.

1. Esteri sînt compuşii ce conţin în moleculă gruparea:

a) $-OH$ b) $-CH{=}O$ c) $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ d) $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$

2. Care din afirmaţiile de mai jos sînt adevărate.

AF La interacţiunea acizilor carboxilici cu alcoolii se formează esteri.

AF Grăsimile sînt alcătuite din gliceride.

AF Gliceridele conţin resturi de acizi superiori nesaturaţi.

AF Grăsimile sînt solubile în apă.

3. Numărul izomerilor esterici cu formula moleculară $C_4H_8O_2$ este:

a) 2; b) 3; c) 4; d) 5.

4. Scrieţi formulele de structură ale compuşilor:

a) acetat de propil;

b) etilmetanoat;

c) oleopalmitostearină.

5. Din compuşi anorganici obţineţi acetat de etil.

10. Hidraţii de carbon

(Zaharidele sau glucidele)

Hidraţii de carbon (zaharidele) sînt una dintre cele mai importante şi răspîndite clase de compuşi organici naturali; ei alcătuiesc 80% din masa uscată a componenţilor regnului vegetal.

Glucoza, fructoza, zaharoza, amidonul, celuloza reprezintă *clasa hidraţilor de carbon.*

Unii hidraţi de carbon stau la baza obţinerii produselor alimentare, alţii sînt folosiţi ca material de construcţie, combustibil, materie primă în producerea de fibre, explozivi, preparate medicinale, hîrtie ş.a.

Alături de proteine, hidraţii de carbon participă la schimbul de substanţe din organismul omului şi al animalelor, furnizează energia necesară activităţii vitale. Riboza şi dezoxiriboza intră în componenţa acizilor nucleici, responsabili de biosinteza proteinelor, de transmiterea particularităţilor ereditare (codul genetic).

Ştiaţi că...

Cristalinul ochiului este, practic, format din polizaharide.
Stomacul nostru nu se „mănîncă" pe sine (nu se digeră) datorită unui strat protector, alcătuit din hidraţi de carbon.



Denumirea *Hidraţi de carbon* este legată de formula generală, în care se înscriu reprezentanţii acestei clase de compuşi: $C_nH_{2m}O_m$ sau $C_n(H_2O)_m$. Numele *Zaharide* sau *Glucide* se datorează gustului dulce al unora din ele (lat. *zaccharum* – zahăr, *glicos* – dulce).
Chimiştii optează pentru denumirea provenită din formula $C_n(H_2O)_m$ – hidrat de carbon, iar biologii pentru cea care indică proprietatea gustativă – zaharide, glucide. Însă toate trei denumiri sînt convenţionale. Există hidraţi de carbon (foarte puţini) care deviază de la formula $C_n(H_2O)_m$, totodată, unii reprezentanţi ai altor clase se înscriu în formula respectivă (metanalul CH_2O, acidul etanoic $C_2H_4O_2$). Improprie este şi denumirea de zaharide sau glucide, întrucît celuloza, amidonul şi alţi compuşi de acest fel nu sînt dulci la gust. În schimb, sînt cunoscuţi alţi compuşi (etandiolul, propantriolul) cu gust dulce.

După structura lor, hidraţii de carbon se împart în două categorii: *hidraţi de carbon simpli* sau *monozaharide* şi *hidraţi de carbon compuşi* sau *polizaharide.*



Monozaharide sînt compuşii care nu se supun hidrolizei, iar polizaharide – compuşii care hidrolizează, formînd monozaharide.

Principalii reprezentanţi ai monozaharidelor sînt glucoza, fructoza, riboza şi dezoxiriboza. Glucoza şi fructoza conţin cîte 6 atomi de carbon în moleculă şi sînt numite *hexoze*, iar riboza şi dezoxiriboza – cîte 5 atomi de carbon, fiind numite *pentoze.*



Fructele conţin zaharide

10.1. Glucoza

Glucoza este o substanță cristalină, incoloră, bine solubilă în apă, dulce la gust.

Determinarea structurii. Glucoza are formula moleculară $C_6H_{12}O_6$. Formula de structură a glucozei a fost determinată cu ajutorul reacțiilor redate în *tab. 10.1.*

Experiențele din tabelul de mai jos demonstrează că glucoza face parte din compușii cu funcțiuni mixte; ea este concomitent aldehidă și alcool polihidroxilic. Grupa aldehidică poate fi amplasată doar la capătul catenei, iar grupele OH sînt doar cîte una la fiecare din cei 5 atomi de carbon. (De același atom de carbon nu pot fi legate 2 sau 3 grupe OH. De ce?).

Noțiuni-cheie

Glucoză
Monozaharidă
Aldehidoalcool
Structură ciclică
Izomerie dinamică
Fructoză
Cetoalcool

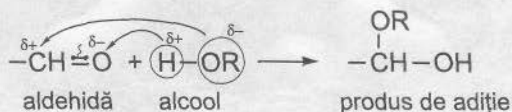
Tabelul 10.1. **Experiențe de stabilire a structurii glucozei**

Experiența de testare	Rezultatul	Concluzia
1. Tratarea glucozei cu HI.	Se obține 2–iodohexan(cu catenă neramificată).	Catena moleculei de glucoză este neramificată: C–C–C–C–C–C.
2 Încălzirea soluției apoase de glucoză cu reactivul Tollens $[Ag(NH_3)_2]OH$.	Are loc reacția oglinzii de argint.	Molecula de glucoză conține grupa aldehidică: C–C–C–C–C–*CH=O*.
3. Agitarea sedimentului de $Cu(OH)_2$ cu soluție de glucoză.	Se dizolvă sedimentul de $Cu(OH)_2$ și culoarea albastră se întunecă.	Glucoza este un alcool polihidroxilic. Cîte grupe OH are ea?
4. Esterificarea dozată a glucozei cu clorură de acetil (CH_3–CO–Cl).	La un mol de glucoză se consumă 5 mol de clorură de acetil.	Molecula de glucoză conține 5 grupe OH. Formula de structură este: $CH_2(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH=O$

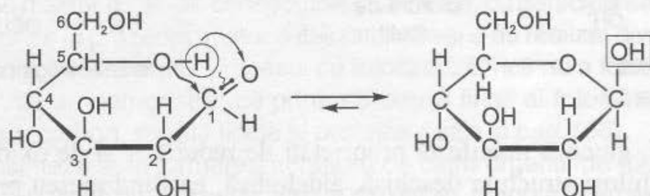
În urma studierii detaliate a proprietăților chimice, s-a observat că glucoza participă la toate reacțiile specifice alcoolilor polihidroxilici, însă nu are toate caracteristicile aldehidelor. De exemplu, reacțiile de oxidare și reducere decurg cu o viteză mai mică, iar la agitare cu acidul fuxinsulfuros glucoza nu dă culoarea roșu-violetă, caracteristică pentru compușii carbonilici.

Savanții au ajuns la concluzia că în soluții glucoza există sub forma a două structuri: una cu catena deschisă, aldehidică (în cantități mici) și alta ciclică, predominantă, în care grupa carbonil este consumată la formarea ciclului. Cum se produce ciclizarea?

Să ne amintim de proprietatea compușilor carbonilici (*pag.108*) de a interacționa cu alcoolii (reacție de adiție) conform schemei:



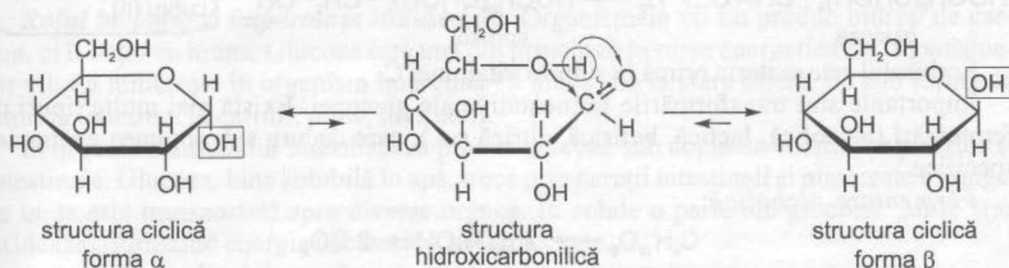
Molecula de glucoză conține două sectoare: aldehidic și alcoolic. Prin apropierea lor are loc adiția. Atomii de carbon (aldehidic și alcoolic) din cadrul aceleiași molecule se pot apropia prin rotație liberă cu menținerea unghiului de $109^{o}28'$. De atomul de carbon C_1 se apropie mai ușor atomul C_5, producîndu-se, astfel, o adiție intramoleculară cu formarea unui ciclu:



Procesul de ciclizare este reversibil; forma ciclică se desface cu formarea structurii deschise hidroxicarbonilice. Echilibrul se deplasează mai mult spre structura ciclică. Conținutul formei aldehidice este foarte mic $(\sim 0{,}02\%)$, de aceea glucoza nu se comportă ca o adevărată aldehidă.

Examinînd structura ciclică a glucozei, se observă că unele grupe OH sînt aranjate deasupra, iar altele sub planul ciclului. Amplasarea grupelor în această formulă nu este arbitrară, ea corespunzînd cu structura spațială a glucozei.

Grupa hidroxil, provenită din cea aldehidică (OH), se deosebește de celelalte patru, ea fiind chimic mai activă și responsabilă de desfacerea ciclului. În momentul ciclizării moleculei, hidroxilul respectiv poate apărea *sub planul* ciclului (*forma* α) sau *deasupra lui* (*forma* β). Formele α și β se transformă una în alta prin intermediul structurii deschise:



structura ciclică forma α — structura hidroxicarbonilică — structura ciclică forma β

Glucoza solidă, cristalizată din apă, este alcătuită doar din molecule ciclice, *forma* α. În momentul dizolvării în apă, o mică parte din moleculele ciclice permanent se desfac și din nou se ciclizează, obținîndu-se formele α și β. Toate aceste structuri reprezintă substanțe izomere (au aceeași compoziție).

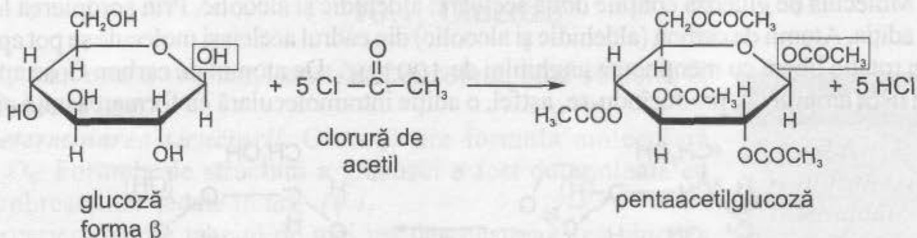


Fenomenul de existență a izomerilor ce se transformă unul în altul, păstrîndu-se un anumit raport al lor, se numește *izomerie dinamică* sau *tautomerie*.

Dacă una din forme (de exemplu, aldehidică) este „distrusă" (prin oxidare), atunci formele ciclice α și β din soluție se desfac parțial astfel, încît se menține stabil raportul dintre formele ciclice (α și β) și cea deschisă aldehidică.

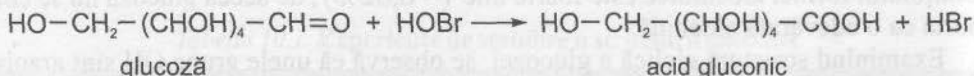
Proprietățile chimice. Unele proprietăți ale glucozei au fost examinate la determinarea structurii ei. Glucoza are funcție duală (de alcool polihidroxilic și de aldehidă).

În calitate de *alcool* ea se supune esterificării. De exemplu, la tratare cu clorură de acetil se formează pentaacetilglucoză:



Ca aldehidă, glucoza manifestă proprietăți de reducător și de oxidant. (La scrierea ecuațiilor vom folosi structura deschisă, aldehidică, ea fiind mereu prezentă în soluție datorită fenomenului de tautomerie).

Glucoza se oxidează, în condiții blînde, cu apă de brom ($Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBr + HOBr$), în care HOBr este un oxidant slab:



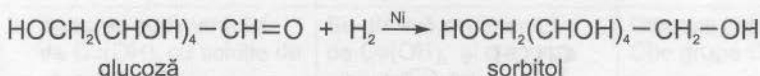
Sarea de calciu a acidului gluconic se folosește pe larg în medicină, fiind numită *gluconat de calciu.*

Reacțiile de oxidare a glucozei cu soluție amoniacală de oxid de argint (reactiv Tollens) și cu hidroxid de cupru (II) (soluție Fehling) stau la baza producerii oglinzilor și jucăriilor din sticlă.

Reducerea glucozei dă un alcool hexahidroxilic – *sorbitolul*:

Sarcini imediate

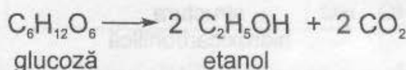
Scrieți ecuațiile reacțiilor de oxidare a glucozei cu oxid de argint și hidroxid de cupru (II).



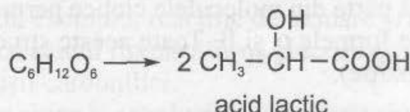
Sorbitolul este materia primă în sinteza vitaminei C.

Importante sînt transformările fermentative ale glucozei. Există mai multe tipuri de fermentări (alcoolică, lactică, butirică, citrică ș.a.), care decurg sub acțiunea enzimelor specifice.

Fermentare alcoolică:

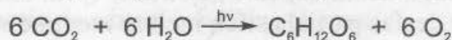


Fermentare lactică:



Obținerea și răspîndirea în natură. Hidrații de carbon se obțin în natură prin *fotosinteză.*

Ecuația sumară, însușită în cl. a IX-a, este:



AMINTIȚI-VĂ

Procesul de formare a hidraților de carbon în plantele verzi prin asimilarea de CO_2 și H_2O la lumină și căldură se numește *fotosinteză*.



Fotosinteza este unicul proces din natură, prin care din materie anorganică se obțin substanțe organice. Dioxidul de carbon, participant la fotosinteză, este un deșeu al activității noastre, care impurifică mediul înconjurător. Fotosinteza realizează 3 funcții vitale:

- creează compuşi organici;
- purifică atmosfera;
- generează oxigen.

Ca proces chimic, fotosinteza este o transformare foarte complicată, care parcurge mai multe etape consecutive şi paralele, cu participarea unor compuşi intermediari, în prezenţa multor catalizatori. Deşi s-au realizat diverse investigaţii, în condiţii de laborator procesul de fotosinteză încă nu a fost imitat integral. Cercetările au demonstrat că printre produşii finali ai fotosintezei, alături de hidraţii de carbon, se află lipide şi proteine (vezi şi *pag.166*).

Fotosinteza este formarea în natură de către organisme (plante superioare, alge, unele enzime) a substanţelor din celule, datorită energiei luminii. Ecuaţia generalizatoare a fotosintezei este:



$$CO_2 + (H_2O) \xrightarrow{energie} \text{(subst. organică din celulă)} + (O)$$

În această ecuaţie apa şi oxigenul sînt scrişi convenţional. Plantele superioare şi algele asimilează CO_2 şi H_2O, iar unele enzime folosesc CO_2 şi H_2S, eliminînd, în loc de oxigen, alţi produşi. În *figura 10.2, pag.148* este prezentat schematic circuitul în natură al dioxidului de carbon şi oxigenului.

În natură glucoza este răspîndită în toate organele regnului vegetal: rădăcină, tulpină, frunze, fructe. Cantităţi apreciabile de glucoză conţin strugurii, pomuşoarele, fructele coapte. Extragerea glucozei din sucuri este nerentabilă. În industrie ea se obţine prin hidroliza amidonului şi celulozei, care sînt compuşi macromoleculari, formaţi din resturi de α-glucoză (amidonul) şi β-glucoză (celuloza). Ecuaţia acestei reacţii este indicată la *pag.146.*

Rolul biologic şi importanţa industrială. Organismele vii nu produc hidraţi de carbon, ci îi obţin cu hrana. Glucoza este una din principalele surse energetice ale organismelor vii. Ea nimereşte în organism împreună cu hrana, fie în stare liberă, fie sub formă de amidon (conţinut în cartofi, pîine, orez etc.).

În organism amidonul hidrolizează pînă la glucoză sub acţiunea enzimelor gastrice şi intestinale. Glucoza, bine solubilă în apă, trece prin pereţii intestinali şi nimereşte în sînge, de unde este transportată spre diverse organe. În celule o parte din glucoză „arde"(se oxidează), furnizînd energia necesară activităţii vitale.

Procesul complicat de oxidare poate fi redat prin următoarea ecuaţie sumară:



$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + Q$$

Glucoza este un component indispensabil sîngelui, dar conţinutul ei trebuie să se menţină în limitele 0,08–0,11%. Dacă conţinutul glucozei în sînge depăşeşte limita admisibilă, se deregleaza schimbul de zaharide şi se dezvoltă boala *diabetul zaharat.*

Fiind un compus uşor asimilabil în organismul uman şi un bun furnizor de energie, glucoza este utilizată în medicină pentru întărirea organismului istovit. Din glucoză se obţin diferite preparate medicinale: gluconatul de calciu, vitamina C, sorbitolul. În industria alimentară glucoza este folosită la prepararea marmeladei, biscuiţilor, sucurilor etc.

Deoarece este un bun reducător, glucoza se întrebuinţează la producerea oglinzilor de argint (Ag) şi a celor de cupru (Cu_2O), la colorarea şi imprimarea ţesăturilor.

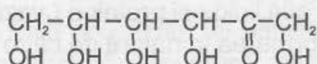
Remarcă

Cantitatea de glucoză din organism, neconsumată prin oxidare, este supusă unor transformări enzimatice, în urma cărora se formează glicogen, proteine, lipide, proprii organismului dat. Iată de ce cura de slăbire a persoanelor ce suferă de obezitate limitează cantitatea de dulciuri în raţia alimentară.

10.2. Fructoza

Fructoza se găseşte în fructe, struguri, miere. Ea este o substanţă cristalină, bine solubilă în apă, de 3 ori mai dulce decît glucoza.

Formula moleculară a fructozei este $C_6H_{12}O_6$, ea fiind un izomer al glucozei. La stabilirea structurii fructozei a fost aplicat acelaşi algoritm ca pentru glucoză (vezi *tab.10.1*). Spre deosebire de glucoză, fructoza nu dă reacţiile caracteristice aldehidelor, comportîndu-se concomitent ca cetonă şi ca alcool pentahidroxilic:



Ca şi glucoza, în soluţii apoase fructoza există sub formă de amestec al structurilor ciclice şi deschisă (cetonică), aflate în echilibru dinamic.

Evaluare

Răspundeţi

1. În baza exemplelor din viaţa cotidiană, relataţi despre răspîndirea în natură şi importanţa hidraţilor de carbon.
2. Care este provenienţa denumirilor *hidraţi de carbon, zaharide, glucide*. În ce măsură ele corespund realităţii?

Explicaţi

3. De ce glucoza şi fructoza sînt bine solubile în apă? Comparaţi glucoza şi fructoza cu hexanolul, care este insolubil în apă. Scrieţi formulele lor de structură.
4. Descrieţi experienţele prin care poate fi demonstrată structura glucozei de: a) aldehidă; b) alcool pentahidroxilic.
5. Enumeraţi argumentele ce confirmă structura ciclică a glucozei. Arătaţi modul de ciclizare intramoleculară a glucozei (forma deschisă). Ce reacţie stă la baza acestei ciclizări?

Activitate în grup

6. Scrieţi principalele forme de structură ale glucozei: cu catena deschisă (aldehidică) şi cu catena ciclică (formele α şi β). Care din aceste forme:
   • prevalează în soluţia apoasă;
   • este intermediară în transformarea reciprocă a formelor ciclice α şi β;
   • în stare solidă reprezintă cristale incolore;
   • se oxidează în condiţii blînde, formînd acidul gluconic;
   • se reduce, formînd sorbitol;
   • dă reacţia oglinzii de argint;
   • se supune esterificării.

   Scrieţi ecuaţiile reacţiilor (acolo unde ele au loc).
7. Propuneţi un reagent comun de identificare a glucozei ca aldehidă şi ca alcool polihidroxilic. Scrieţi schematic ecuaţiile acestor reacţii şi specificaţi condiţiile de efectuare a lor.
8. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor pentru următoarele transformări:



   Indicaţi condiţiile de realizare a lor în natură. Numiţi fiecare transformare.

Rezolvaţi

9. Calculaţi masa alcoolului etilic, obţinut la fermentarea glucozei: a) cu masa de 1 kg; b) cu cantitatea de substanţă 3 mol. Randamentul reacţiei constituie 90%.

10. Un gram de glucoză pune la dispoziţia organismului nostru 17,6 kJ. Stabiliţi valoarea energiei furnizate de 200 g de suc de struguri ce conţine 20% de glucoză.
11. Ce masă de glucoză se va obţine la hidroliza cantitativă a amidonului eliminat din 250 kg de cartofi, dacă partea de masă a acestuia este de 24%?
12. La reducerea unui amestec de glucoză şi fructoză s-au format 182 g de sorbitol. Aceeaşi masă de amestec, la încălzire cu $Cu(OH)_2$, dă 85,2 g de Cu_2O. Calculaţi părţile de masă ale componentelor în amestecul iniţial.
13. Calculaţi masa acidului gluconic ce se poate forma la oxidarea glucozei cu cantitatea de substanţă 2 mol.
14. Determinaţi masa hidroxidului de calciu consumat la absorbirea dioxidului de carbon, eliminat la fermentarea alcoolică a 10 kg de glucoză cu 5% de impurităţi.

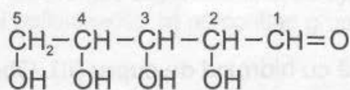
Să reţinem!

- Glucoza şi fructoza sînt monozaharide, izomere, cu formula moleculară $C_6H_{12}O_6$.
- Glucoza şi fructoza se obţin prin fotosinteză.
- Ambele sînt alcooli pentahidroxilici, glucoza fiind o aldehidă, fructoza o cetonă.
- Glucoza şi fructoza manifestă proprietăţi de alcool polihidroxilic şi de compus carbonilic.

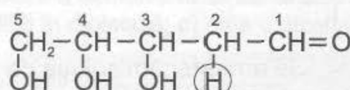
10.3. Riboza şi dezoxiriboza

Cei mai importanţi reprezentanţi ai pentozelor sînt riboza $C_5H_{10}O_5$ şi dezoxiriboza $C_5H_{10}O_4$. Ambele sînt substanţe cristaline, bine solubile în apă, dulci la gust. Denumirea *dezoxiriboză* indică lipsa unui atom de oxigen (*des* – fără), comparativ cu riboza.

Formulele de structură cu catena deschisă ale acestor pentoze arată că ele sînt aldehidoalcooli:



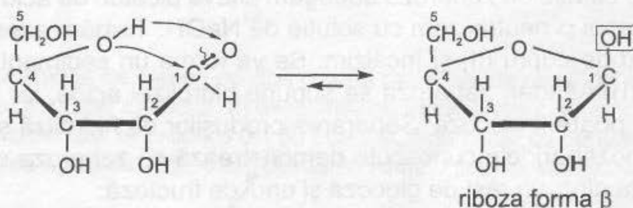
riboza



dezoxiriboza

În molecula dezoxiribozei la al doilea atom de carbon lipseşte un atom de oxigen.

Moleculele de pentoze există în soluţii sub forma unui amestec de structuri ciclice şi deschisă aldehidică. În cazul pentozelor la formarea ciclului participă grupa OH de la C_4 şi, astfel, se constituie un ciclu pentaatomic:



În forma β a moleculei de riboză, grupa hidroxil OH, provenită din grupa aldehidică, este situată deasupra planului, iar în forma α – sub planul ciclului.

Riboza şi dezoxiriboza sînt părţi componente ale acizilor nucleici (vezi *cap. 15*).

Evaluare

Explicaţi

15. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor cu ajutorul cărora se poate demonstra că riboza este: a) aldehidă; b) alcool tetrahidroxilic. Pentru aceasta folosiţi algoritmul aplicat la determinarea structurii glucozei.
16. Arătaţi structurile deschisă şi ciclică (formele α şi β) ale moleculelor din soluţie, aflate în echilibru dinamic pentru: a) riboză; b) dezoxiriboză.
17. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de oxidare cu HOBr şi de reducere cu hidrogen pentru: a) riboză; b) dezoxiriboză.
18. Indicaţi asemănările şi deosebirile dintre:
    a) riboză şi dezoxiriboză;
    b) riboză şi glucoză;
    c) dezoxiriboză şi glicerină.

10.4. Zaharoza

Noţiuni-cheie
Zaharoză
Dizaharidă
Hidroliză

Proprietăţile fizice şi răspîndirea în natură. Zaharoza (zahărul alimentar) este o substanţă cristalină, bine solubilă în apă, dulce la gust. Se topeşte la 160°C. Fiind încălzită pînă la 180° şi brusc răcită, se transformă într-o substanţă amorfă cu aspect şi gust de caramelă.

În natură zaharoza se găseşte în morcovi, ştiuleţii necopţi, frunzele şi seminţele multor plante, în fructe (caise, piersici, pere), sucurile de mesteacăn, palmier, arţar. Cantităţi considerabile de zaharoză (15–20%) conţin sucul de sfeclă şi cel de trestie de zahăr, din care ea este extrasă.

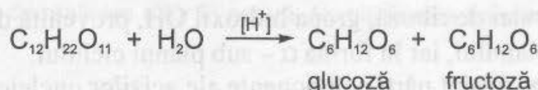
Structura şi proprietăţile chimice. Formula moleculară a zaharozei este $C_{12}H_{22}O_{11}$. Structura ei o putem stabili cu ajutorul probelor experimentale, aplicate în cazul glucozei (*tab.10.1*).



Să amestecăm soluţia de zaharoză cu hidroxid de cupru (II). Observăm că acesta se dizolvă şi culoarea albastră se întunecă. Rezultă că zaharoza este un alcool polihidroxilic. Efectuăm în continuare proba pentru aldehide; încălzim cu reactivul Tollens soluţia de zaharoză. Nu se observă nici o schimbare. Deci zaharoza nu este o aldehidă şi nu manifestă proprietăţi reducătoare.

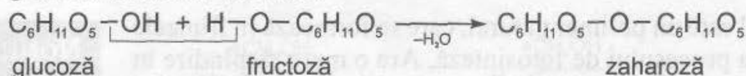
După componenţa sa, molecula de zaharoză se pare că este alcătuită din două resturi de hexoze. Să efectuăm hidroliza ei şi să studiem produşii formaţi.

La o soluţie de zaharoză adăugăm cîteva picături de acid sulfuric sau clorhidric, apoi o neutralizăm cu soluţie de NaOH. Turnăm acest amestec peste hidroxid de cupru (II) şi încălzim. Se va forma un sediment roşu de oxid de cupru (I). Aşadar, zaharoza se supune hidrolizei acide, iar unul din produşii formaţi poate fi glucoza. Separarea produşilor de hidroliză şi compararea lor cu monozaharidele cunoscute demonstrează că zaharoza este o dizaharidă alcătuită dintr-un rest de glucoză şi unul de fructoză:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{[H^+]} \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructoză}}{C_6H_{12}O_6}$$

Molecula de zaharoză poate fi concepută ca un eter format prin eliminarea apei dintr-o moleculă de glucoză şi una de fructoză:



$$C_6H_{11}O_5-OH + H-O-C_6H_{11}O_5 \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{11}O_5$$

glucoză fructoză zaharoză

Obținerea industrială. În Republica Moldova zaharoza este extrasă din sfecla de zahăr, plantată anual pe suprafețe mari în partea de nord şi centrală. Fabrici de prelucrare a sfeclei de zahăr au fost construite în 10 localități: Ghindeşti, Drochia, Glodeni, Făleşti ş.a.

Tehnologia de prelucrare a sfeclei de zahăr începe cu spălarea şi mărunțirea ei. Urmează extragerea cu apă caldă, prin contracurent (80°C), a zaharozei şi eliberarea acesteia de alte componente. În acest scop, apele de extragere sînt tratate cu apă de var. Se formează un sediment de proteine, săruri insolubile de calciu ale acizilor fosforic, oxalic şi citric.

Parțial, zaharoza formează zaharați de calciu solubili în apă rece. Pentru regenerarea zaharozei, prin amestec este barbotat dioxid de carbon, sedimentul obținut fiind filtrat. Soluția de zaharoză este apoi concentrată prin vaporizare sub presiune redusă. După răcire, masa cristalină se filtrează cu ajutorul unor centrifugi. Astfel se obține zahărul brut, de culoare galbenă, care, după purificare prin dizolvare în apă, tratare cu cărbune activ, concentrare şi centrifugare, se transformă în zahăr rafinat.

Utilizarea. Zaharoza este un important produs alimentar. Derivații ei sînt utilizați ca plastifianți în producerea industrială a maselor plastice. Zaharoza se foloseşte la prepararea unor medicamente, mixturi şi siropuri pentru copii.

Evaluare

Răspundeți

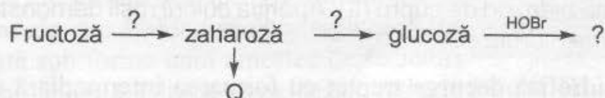
19. Efectuați o caracterizare generală a zaharozei după schema: a) formula moleculară; b) răspîndirea în natură; c) solubilitatea în apă; d) punctul de topire.

20. Descrieți probele experimentale, cu ajutorul cărora s-a demonstrat că zaharoza: a) este un alcool polihidroxilic; b) nu conține grupă aldehidică în moleculă; c) este o dizaharidă.

Explicați

21. Arătați asemănările şi deosebirile dintre:
a) zaharoză şi glucoză; b) zaharoză şi fructoză; c) zaharoză şi glicerină; d) zaharoză şi eterul dimetilic.

22. Efectuați transformările:



$$\text{Fructoză} \xrightarrow{?} \text{zaharoză} \xrightarrow{?} \text{glucoză} \xrightarrow{HOBr} ?$$

zaharoză ↓ Q

Rezolvați

23. Molecula cărui hidrat de carbon conține o parte mai mare de masă de carbon:
a) glucoza; b) fructoza; c) riboza; d) dezoxiriboza; e) zaharoza?

24. Ce masă de zaharoză se produce din 50 t de sfeclă de zahăr cu partea de masă a zaharozei în ea egală cu 15%, dacă pierderile tehnologice constituie 20%.

Să reținem!

- Zaharoza (zahărul alimentar) este o dizaharidă cu formula moleculară $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- La hidroliză zaharoza formează glucoză şi fructoză.
- Zaharoza se obține industrial din sfecla de zahăr şi din trestia de zahăr.

10.5. Amidonul

Amidonul este un polimer natural, care se formează în frunzele verzi în urma procesului de fotosinteză. Are o mare răspîndire în natură. El este principalul hidrat de carbon de rezervă al plantelor. Cantităţi considerabile de amidon conţin orezul (circa 80%), porumbul (70%), cartoful (pînă la 24%).

Noţiuni-cheie

Amidon
Glicogen
Polizaharidă
Hidroliză
Dextrine
Fotosinteză

Structura şi proprietăţile. Amidonul reprezintă un praf alb, insolubil în apă, asemănător cu făina de grîu. În apă fierbinte se umflă, dînd un amestec coloidal, numit *clei de amidon (pap de amidon)*.







Să studiem experimental proprietăţile amidonului.



Să depunem cîteva picături de soluţie de iod (tinctură de iod diluată de 10 ori) pe o bucată de cartof proaspăt tăiată. Observăm apariţia imediată a unei culori albastre. Această probă serveşte în chimia analitică la identificarea iodului cu ajutorul amidonului.

Apariţia culorii albastre se datorează unui tip de interacţiune donoro-acceptoare între grupele hidroxil ale macromoleculelor de amidon şi moleculele de iod. Moleculele de iod sînt aranjate „cap la cap" într-un şir lung în interiorul elicei macromoleculei de amidon. La încălzire culoarea dispare, iar la răcire reapare.

Dacă am încălzi puţin clei de amidon cu hidroxid de cupru (II), culoarea roşie de Cu_2O nu ar apărea, semn că amidonul nu conţine grupe aldehidice libere.

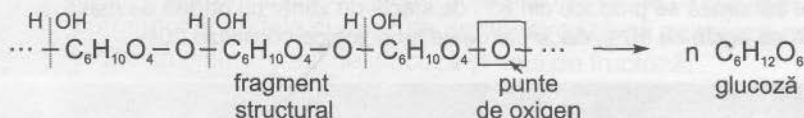
Fiind un polimer (polizaharidă), amidonul ar trebui să se supună hidrolizei precum zaharoza.

Cum poate fi deosebită făina de grîu de cea de amidon?
La presare sau apăsare, făina de amidon scîrţîie uşor.



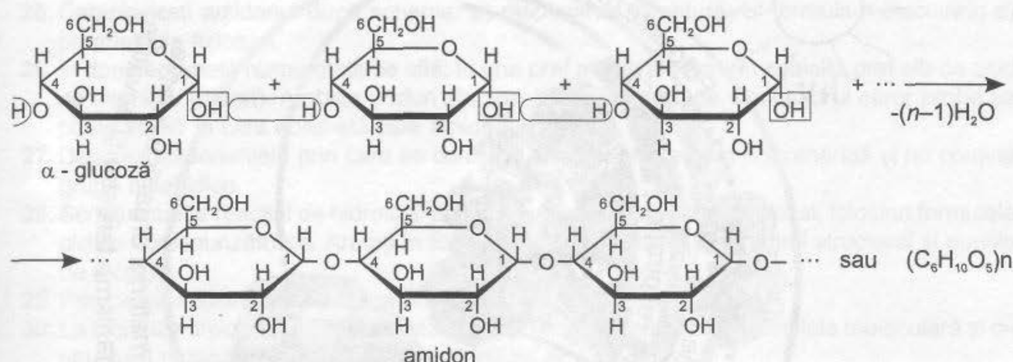
Să fierbem în acest scop puţin clei de amidon cu cîteva picături de acid sulfuric. Neutralizăm apoi amestecul şi îl încercăm la prezenţa grupei aldehidice, încălzindu-l cu hidroxid de cupru (II). Apariţia culorii roşii demonstrează că amidonul se supune hidrolizei.

Procesul de hidroliză decurge treptat cu formarea intermediară a unor polizaharide mai inferioare (dextrine), ajungîndu-se pînă la glucoză (forma α). Macromoleculele de amidon sînt alcătuite din resturi de α–glucoză, legate între ele prin punţi de oxigen, care scindează hidrolitic sub acţiunea acizilor minerali:



Formula moleculară a amidonului este $(C_6H_{10}O_5)_n$ (*n* indică gradul de polimerizare). Macromolecula de amidon se formează prin deshidratarea intermoleculară a moleculelor de α–glucoză. Care grupe hidroxil participă la procesul de deshidratare (de legare a moleculelor de α–glucoză)?

Dintre cele 5 grupe OH din molecula de glucoză, la deshidratare participă grupa hidroxil, provenită din grupa aldehidică (de la C_1), şi cea legată de atomul al patrulea de carbon (C_4):



Macromoleculele de amidon nu sînt identice. Gradul de polimerizare *n* variază în ele de la cîteva sute pînă la cîteva mii. Unele macromolecule sînt liniare, altele ramificate. În materialele naturale, macromoleculele de amidon sînt aranjate sub formă de granule.



În procesul de fotosinteză, amidonul se formează inițial în frunzele verzi. În ce mod este transportat amidonul din frunze spre semințe sau bulbi, dacă se ştie că el este insolubil în apă?
Distribuirea amidonului spre „depozitele" plantelor se produce prin intermediul a două transformări:
I – scindarea enzimatică a amidonului pînă la α-glucoză;
II – transportarea moleculelor de α-glucoză spre elementele morfologice ale plantei şi recombinarea lor cu formarea amidonului (*fig. 10.1*).

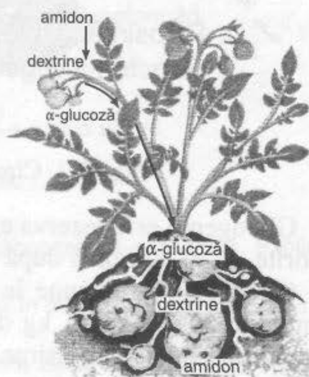
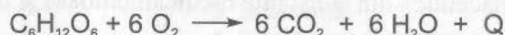


Fig. 10.1. Transportarea amidonului din frunze spre tuberculii de cartof

Cunoscînd structura moleculară a amidonului, să revenim la rezultatele probelor experimentale de mai sus.

Macromoleculele de amidon nu conțin grupe aldehidice, de aceea nu reduc hidroxidul de cupru (II) pînă la Cu_2O. În urma hidrolizei acide, din amidon se obține glucoză. În soluții glucoza există sub forma unui amestec de structuri ciclice şi deschisă, aldehidică. Ultima se oxidează, reducînd $Cu(OH)_2$ pînă la Cu_2O.

Rolul biologic. Amidonul este una din sursele energetice importante ale organismelor uman şi animal. Nimerind în organism cu hrana, amidonul se supune hidrolizei enzimatice, transformîndu-se în α-glucoză. Aceasta este transportată spre celule, unde se consumă parțial pentru necesitățile energetice ale organismului (vezi rolul glucozei în organism, *pag.141*) conform schemei:



$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + Q$$

Restul de glucoză, care nu a fost consumată, se recombină din nou, formînd un compus macromolecular – *glicogenul* – cu aceeaşi formulă moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$, dar mult mai ramificat decît amidonul.

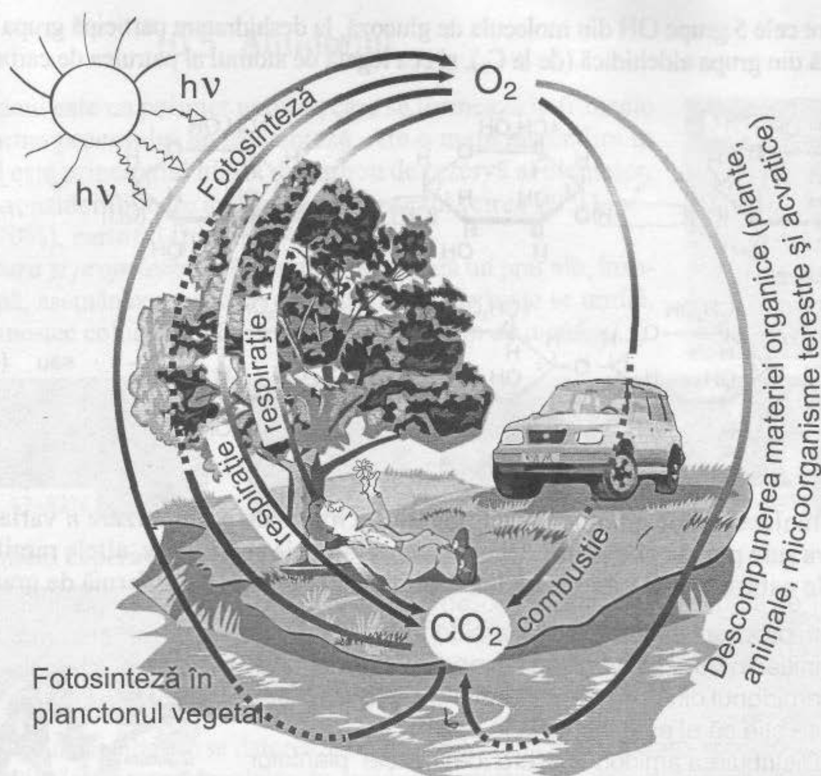


Fig.10.2. Circuitul oxigenului și dioxidului de carbon în natură

Glicogenul este rezerva energetică a organismului între mese și în cazul unor eforturi sporite. El se consumă după același principiu ca și amidonul.

Glicogenul se depune în ficat și în mușchi. Dacă procentul de glicogen depășește limita de 50–60 g la 1 kg de masă, organismul încetează a-l sintetiza, restul glucozei transformîndu-se în grăsime.

Hidrații de carbon sînt acumulatori și furnizori de energie solară. În *figura 10.2.* este redat circuitul oxigenului și dioxidului de carbon în natură.

Utilizarea. Amidonul este una din principalele surse alimentare. Produșii de hidroliză a amidonului (dextrinele, α-glucoza) se asimilează mai ușor, de aceea pregătirea bucatelor din cartofi, porumb, cereale presupune o prelucrare termică (fierbere, prăjire, coacere), însoțită de hidroliza amidonului din ele. Apariția unei pojghițe rumene pe pîinea coaptă sau cartofii prăjiți se datorează formării dextrinelor cleioase.

Amidonul este utilizat în sinteza glucozei, a dextrinelor, folosite la prepararea dulciurilor, marmeladelor, jeleurilor, turtelor, precum și la fabricarea adezivilor (cleiurilor), hîrtiei, cartonului. Cantități mari de amidon se consumă în industria textilă la imprimarea și apretarea țesăturilor. El se întrebuințează la fabricarea chibriturilor ca material de închegare a componentelor. În farmaceutică din substanțe medicamentoase și amidon se produc paste, unguente, pastile ș.a.

Obținerea. Amidonul este extras din cartofi și porumb. Materia primă este mărunțită și depusă pe site, unde este spălată din abundență cu apă. Granulele de amidon sînt antrenate de șuvoiul de apă, trec prin sită și se depun la fundul vasului. După spălare și decantare, amidonul este uscat la presiune redusă.

Evaluare

Explicați

25. Caracterizați amidonul după schema: a) răspîndirea în natură; b) formula moleculară; c) proprietățile fizice.

26. În două eprubete numerotate se află: în una praf alb de amidon, în cealaltă praf alb de oxid de aluminiu (hidrat). Ambele prafuri sînt insolubile în apă rece. Cu ajutorul căror probe se poate stabili în care eprubetă este amidonul?

27. Descrieți experiențele prin care se confirmă că amidonul este o polizaharidă și nu conține grupe aldehidice.

28. Scrieți ecuația reacției de hidroliză a amidonului cu formarea α-glucozei, folosind formulele ciclice corespunzătoare. Arătați în formula macromoleculei fragmentul structural și punțile de oxigen.

29. Prin ce se deosebește hidroliza amidonului de hidroliza zaharozei?

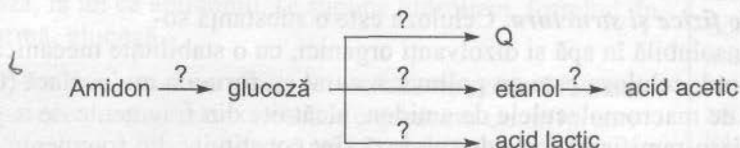
30. La hidroliza amidonului se formează produși intermediari. Scrieți formulele moleculară și de structură pentru produșii prefinali ai hidrolizei amidonului:
a) tetrazaharida; b) trizaharida; c) dizaharida. Care este produsul final?

31. Din ce cauză fierbem cartofii?

32. Indicați asemănările și deosebirile dintre:
a) α-glucoză și β-glucoză; c) amidon și zaharoză;
b) α-glucoză și amidon; d) amidon și polietenă.

33. Cartofii „atinși" de ger sînt dulci la gust. De ce?

34. Scrieți ecuațiile reacțiilor și indicați condițiile pentru următoarele transformări:



Denumiți fiecare transformare chimică

35. Rufele scrobite, cînd sînt călcate cu fierul de călcat, se acoperă cu o pojghiță. Explicați transformările ce au loc.

36. Definiți procesul de fotosinteză. Cum se formează amidonul în bulbii de cartofi din sol, unde nu există condiții de realizare a fotosintezei?

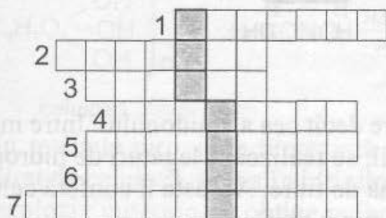
37. În trei eprubete fără etichete se află: în una glucoză, în alta zaharoză, în a treia amidon. Cum poate fi identificat conținutul fiecărei eprubete?

Activitate în grup

38. Descrieți rolul biologic al amidonului. Ce este glicogenul și unde se depune el în organism? Cînd, cum și în ce scop se consumă glicogenul în organism?

39. Examinați *figura 10.2*. Alcătuiți un „eseu" în care să arătați circuitul în natură al dioxidului de carbon și oxigenului, folosind exemple din mediul înconjurător. În baza eseului desenați un tablou pentru expoziția cabinetului de chimie. Scrieți ecuațiile reacțiilor cuprinse în eseu.

40. Completînd rubricile pe orizontală, veți obține pe verticală un preparat gustos ce conține dextrine:



1. Compus macromolecular.
2. Zahărul din struguri.
3. Substanță.
4. Cu glucoza formează zaharoză.
5. Reacția amidonului cu apa.
6. Produși intermediari ai hidrolizei amidonului.
7. Proces natural de sinteză a hidraților de carbon.

capitolul 10

Să reţinem!

➢ Amidonul $(C_6H_{10}O_5)_n$:
- este un polimer natural format din resturi de α-glucoză;
- hidrolizează în etape prin dextrine pînă la glucoză;
- poate fi identificat cu iod (apare o culoare albastră);
- se extrage din cartofi şi porumb.

10.6. Celuloza

Noţiuni-cheie

Celuloză
Polizaharidă
Hidroliză
Nitrare
Acetilare
Viscoză
Fotosinteză

Răspîndirea în natură. Celuloza este materialul de construcţie al pereţilor celulelor vegetale, de unde provine şi denumirea ei. Ea le conferă plantelor stabilitate şi elasticitate.

La fel ca amidonul, celuloza este un produs al procesului natural de fotosinteză.

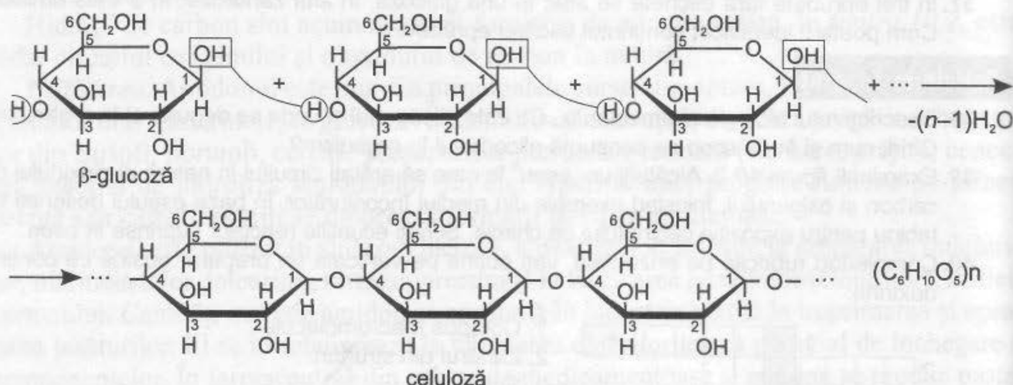
Concentraţia celulozei în reprezentanţii regnului vegetal variază: fibrele de bumbac, in, cînepă sînt alcătuite, practic, din celuloză (pînă la 98%), lemnul conţine circa 50% de celuloză.

Mostre de celuloză pură, obţinute prin purificarea celulozei naturale, sînt vata, hîrtia de filtru.

Proprietăţile fizice şi structura. Celuloza este o substanţă solidă, fibrilară, insolubilă în apă şi dizolvanţi organici, cu o stabilitate mecanică înaltă.

Ca şi amidonul, celuloza este un polimer natural cu formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$. Spre deosebire de macromoleculele de amidon, alcătuite din fragmente de α-glucoză şi cu structură liniaro-ramificată, cele de celuloză sînt constituite din fragmente de β-glucoză, avînd doar structură liniară.

Moleculele de celuloză se formează ca cele de amidon; la combinarea prin deshidratare a moleculelor de β-glucoză participă grupele hidroxil de la primul (C_1) şi al patrulea atom de carbon (C_4):



Masa moleculară medie a celulozei este mai mare decît cea a amidonului. Între moleculele liniare ale celulozei, în baza grupelor hidroxil, se realizează legături de hidrogen, ceea ce apropie moleculele şi le ordonează sub formă de fibre. Aceasta îi conferă celulozei, comparativ cu amidonul, o stabilitate mecanică pronunţată.

Celuloza din bumbac, in, cînepă poate fi uşor trasă în fire, iar celuloza din lemn nu poate forma fire, deoarece este în amestec cu alţi componenţi naturali, inclusiv lignina, răşinile. În afară de aceasta, macromoleculele liniare de celuloză sînt orientate în diverse direcţii, suprapuse una peste alta ca în armătură (*fig.10.3*).

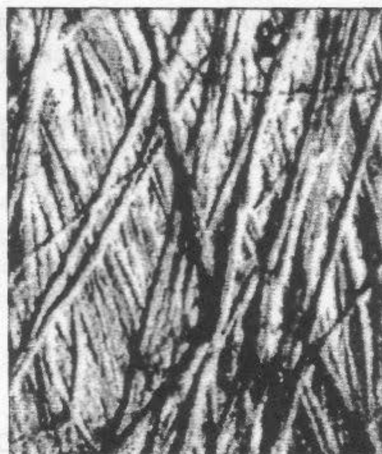


Fig.10.3. Orientarea macromoleculelor de celuloză în componenţa lemnului

Proprietăţile chimice. Celuloza este o substanţă chimic stabilă şi, ca amidonul, nu dă reacţii caracteristice aldehidelor. Fiind o polizaharidă, celuloza ar trebui să se descompună hidrolitic sub acţiunea acizilor.



Hidroliza. Să mărunţim într-o piuliţă de porţelan cîteva bucăţele de hîrtie de filtru, îmbibate cu acid sulfuric concentrat. Diluăm amestecul cu puţină apă şi îl neutralizăm. Încercăm produsul de hidroliză cu agenţi de identificare a aldehidelor, de exemplu, cu hidroxid de cupru (II). La încălzire apare culoarea roşiatică de Cu_2O.

Sarcini imediate

Scrieţi ecuaţia sumară a reacţiei de hidroliză a celulozei, folosind formulele moleculară şi ciclică, forma β.

Celuloza, la fel ca amidonul, se supune hidrolizei, formînd, în cele din urmă, glucoză.



Spre deosebire de amidon, celuloza nu poate fi folosită ca produs alimentar, deoarece organismul uman nu conţine enzime capabile să o hidrolizeze. Asemenea enzime au doar animalele rumegătoare, al căror stomac este constituit din patru camere, ceea ce permite a mări durata procesului de fermentare.

Alte proprietăţi chimice ale celulozei sînt legate de prezenţa grupelor hidroxil, care, asemeni celor din alcooli, pot fi supuse eterificării şi esterificării. Dacă reacţiile se efectuează în prezenţa acizilor minerali, este posibilă şi hidroliza parţială a celulozei.

Ştiaţi că...

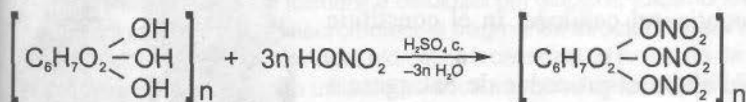
În mileniul V î.Hr. egiptenii obţineau fibre textile din in.

În India bumbacul era utilizat ca plantă textilă cu trei mii de ani î.Hr.

În secolul I d.Hr. în China era cunoscut procedeul de fabricare a hîrtiei.

Importanţă industrială au reacţiile de nitrare şi acetilare. Pentru scrierea acestor ecuaţii vom evidenţia cele trei grupe hidroxil (ale fragmentului structural glucozidic), care suferă transformările chimice respective.

Nitrarea. Tratarea celulozei cu amestec nitrant dă esterul trinitrat de celuloză, numit *piroxilină*:

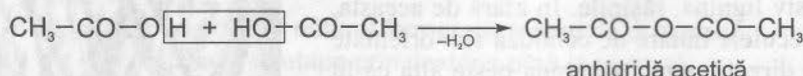


$$\left[C_6H_7O_2(OH)_3\right]_n + 3n\,HONO_2 \xrightarrow[-3n\,H_2O]{H_2SO_4,\,c.} \left[C_6H_7O_2(ONO_2)_3\right]_n$$

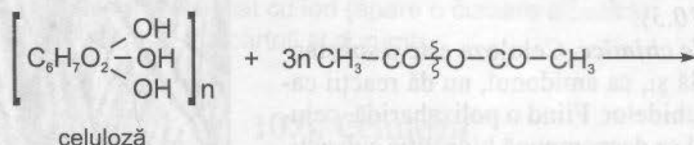
celuloză — trinitrat de celuloză

În realitate piroxilina reprezintă un amestec de mono-, di- şi trinitrat de celuloză, prevalînd trinitratul. Din piroxilină, care este un exploziv puternic, se obţine pulbere fără fum.

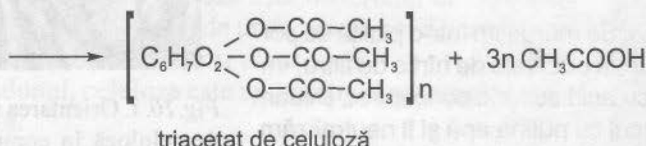
Acetilarea celulozei stă la baza producerii industriale a fibrelor acetat. Ca agent de acetilare se foloseşte anhidrida acetică, care este mai activă decît acidul acetic, din care provine:



$$CH_3-CO-O\boxed{H + HO}-CO-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CO-O-CO-CH_3$$



$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}\right]_n + 3n\,CH_3-CO-O-CO-CH_3 \longrightarrow$$



$$\longrightarrow \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}-O-CO-CH_3\\-O-CO-CH_3\\-O-CO-CH_3\end{matrix}\right]_n + 3n\,CH_3COOH$$

Triacetatul de celuloză este însoţit de diacetatul corespunzător. Din tri- şi diacetatul de celuloză se produc mase plastice, film neinflamabil, pelicule protectoare ş.a.

Sarcini imediate

Scrieţi ecuaţia reacţiei de ardere a celulozei.

În lipsă de aer, celuloza se supune *descompunerii termice*, formînd apă, cărbune şi substanţe organice volatile, cum sînt metanolul, acidul acetic, acetona ş.a. Ea are şi capacitatea de a *arde* cu degajare de căldură.

Utilizarea. Celuloza şi derivaţii ei au o întrebuinţare largă. Sub formă de fibre, celuloza din bumbac, in, cînepă se foloseşte în industria textilă. Celuloza extrasă din lemn este o materie primă ieftină pentru sinteza organică. Din ea se obţin eteri şi esteri, care se utilizează la producerea de mase plastice, fibre sintetice, filme neinflamabile, lacuri, emulgatori pentru săpunuri şi şampoane, celuloid, diverse tipuri de clei, plasturi pentru scopuri tehnice şi medicinale, materiale electroizolante, explozivi.

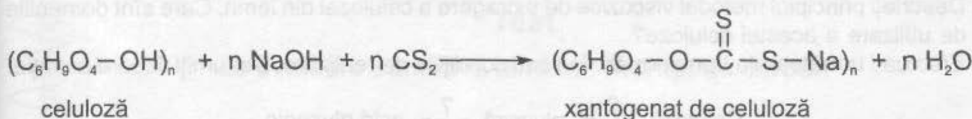
La hidroliza totală a celulozei se formează glucoză, din care, prin fermentare, se obţine alcool etilic tehnic. Cantităţi enorme de celuloză, obţinută din lemn, se consumă la fabricarea hîrtiei.

Obţinerea industrială. Celuloza din bumbac, in sau cînepă este, practic, pură şi poate fi folosită după o tratare neesenţială. Dar aceste culturi tehnice necesită anumite condiţii climaterice şi o îngrijire specială. Mai indicat este lemnul, ca sursă de celuloză, însă conţinutul celulozei în el constituie doar 50%.



Capsule de bumbac, din puful cărora se obţine celuloză

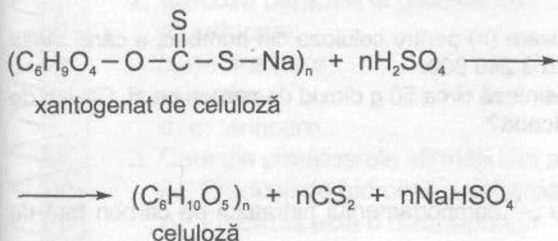
Chimiştii-tehnologi au elaborat procedee de extragere a celulozei din lemn. Masa lemnoasă este tratată, conform *metodei viscozice*, cu alcalie şi sulfură de carbon. Dintre toţi componenţii lemnului, doar celuloza interacţionează, formînd un derivat solubil în apă – *xantogenatul de celuloză*:



$$(C_6H_9O_4-OH)_n + n\,NaOH + n\,CS_2 \longrightarrow (C_6H_9O_4-O-\overset{\overset{\large S}{\|}}{C}-S-Na)_n + n\,H_2O$$

celuloză — xantogenat de celuloză

Soluţia vîscoasă de xantogenat este separată de restul lemnului şi supusă pompării prin filiere de diferite forme şi dimensiuni (*fig.10.4*). Compoziţia, obţinută sub formă de fibre sau pelicule, nimereşte într-o soluţie diluată de acid sulfuric, unde are loc regenerarea celulozei conform ecuaţiei:



$$(C_6H_9O_4-O-\overset{\overset{\large S}{\|}}{C}-S-Na)_n + nH_2SO_4 \longrightarrow$$

xantogenat de celuloză

$$\longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nCS_2 + nNaHSO_4$$

celuloză

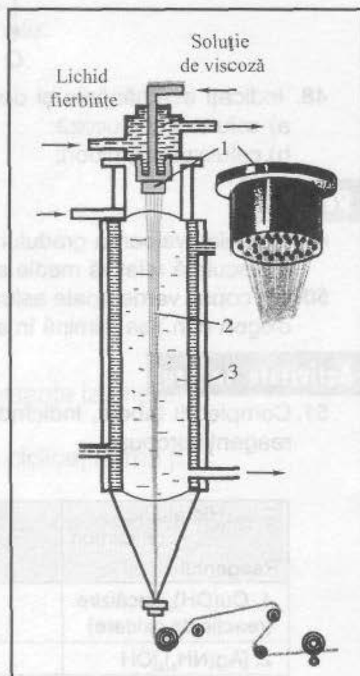


Fig. 10.4. Filarea viscozei: 1 – filator; 2 – fire; 3 – baie cu soluţie de acid

Celuloza regenerată se deosebeşte de cea iniţială; macromoleculele sînt întinse şi au aceeaşi orientare. Materialele fabricate din viscoză mai bine se vopsesc şi sînt mai trainice decît cele din celuloza naturală.

Celuloza obţinută prin metoda viscozică este mai ieftină, întrucît sînt folosite ca materie primă deşeurile de la prelucrarea lemnului şi se utilizează reactivi şi procedee necostisitoare.

Cantităţi mari de celuloză regenerată se consumă la sinteza organică. Producţia globală a celulozei din lemn constituie, în medie, peste 80 mln. tone pe an.

Evaluare

Răspundeţi

41. Care este etimologia cuvîntului „celuloză"? Din ce tip de zaharide face parte celuloza?

42. Caracterizaţi celuloza, în comparaţie cu amidonul, după schema: a) răspîndirea în natură; b) proprietăţile fizice; c) formula moleculară; d) structura macromoleculei.

Explicaţi

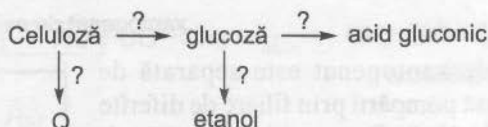
43. Scrieţi schema de formare a celulozei din glucoză, folosind formulele moleculară şi ciclică forma β. Arătaţi în macromoleculă fragmentul structural şi punţile de oxigen.

44. Scrieţi schema de scindare hidrolitică a celulozei cu formarea de: a) trizaharidă; b) dizaharidă; c) monozaharidă. Ce utilizare practică are hidroliza celulozei? Poate omul folosi celuloza ca produs alimentar? De ce?

45. Folosind forma ciclică β pentru fragmentele structurale din macromolecula de celuloză, scrieţi ecuaţiile reacţiilor de: a) mononitrare; b) dinitrare; c) trinitrare; d) monoacetilare; e) diacetilare; f) triacetilare. Unde se utilizează amestecurile produşilor din reacţiile a, b, c şi cele din d, e, f?

46. Descrieţi principiul metodei viscozice de extragere a celulozei din lemn. Care sînt domeniile de utilizare a acestei celuloze?

47. Efectuaţi următoarele transformări. Indicaţi condiţiile de realizare. Denumiţi fiecare ecuaţie:



48. Indicaţi asemănările şi deosebirile dintre:
a) celuloză şi glucoză;
b) celuloză şi amidon;
c) celuloză şi eter dietilic;
d) celuloză şi cauciuc.

Rezolvaţi

49. Calculaţi valoarea gradului de polimerizare (n) pentru celuloza din bumbac, a cărei masă moleculară relativă medie este egală cu 3 240 000.

50. Un copac verde poate asimila prin fotosinteză circa 50 g dioxid de carbon pe zi. Cîţi litri de oxigen (c.n.) se elimină în această perioadă?

Activitate în grup

51. Completaţi tabela, indicînd cu „+" sau „–" comportamentul hidratului de carbon faţă de reagenţii propuşi:

Hidratul de carbon / Reagentul	Glucoza	Zaharoza	Amidonul	Celuloza
1. $Cu(OH)_2$, încălzire (reacţie de oxidare)				
2. $[Ag(NH_3)_2]OH$				
3. H_2 / Ni				
4. H_2O / H^+				
5. I_2				

Să reţinem!

➢ Celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$:
- este un polimer natural format din resturi de β-glucoză.
- se găseşte în bumbac, in, cînepă, lemn;
- participă la reacţii de hidroliză, nitrare, acetilare, descompunere termică, ardere;
- din lemn este eliminată prin metoda viscozică.

Test

de evaluare sumativă la tema: *Hidraţii de carbon*

Timp de lucru – 40 min.

1. Glucoza conţine în moleculă grupele funcţionale:

   a) $-OH$; c) $-CH=O$;

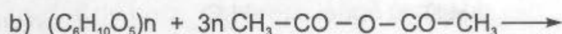
   b) $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$; d) $-COOH$.

2. Glucoza participă la reacţiile de:
   a) reducere;
   b) neutralizare;
   c) oxidare;
   d) esterificare.
3. Care din următoarele afirmaţii sînt adevărate?
   AF Produşii de hidroliză a zaharozei sînt substanţe izomere.
   AF Fructoza este o dizaharidă.
   AF Glucoza este alcătuită doar din molecule ciclice, forma β.
   AF Riboza şi dezoxiriboza sînt pentoze.
4. Care din substanţele enumerate interacţionează cu reactivul Tollens:

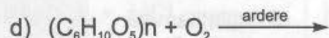
a) etena;	f) glucoza;
b) etina;	g) fructoza;
c) metanolul;	h) zaharoza;
d) etanalul;	i) amidonul;
e) acidul metanoic;	î) celuloza.

5. Din amidon obţineţi: a) gluconat de calciu; b) etanol; c) acid lactic.
6. Finisaţi ecuaţiile ce caracterizează celuloza:

   
   a) $(C_6H_{10}O_5)n + 2n\ HONO_2 \longrightarrow$

   
   b) $(C_6H_{10}O_5)n + 3n\ CH_3-CO-O-CO-CH_3 \longrightarrow$

   
   c) $(C_6H_{10}O_5)n + (n-1)H_2O \longrightarrow$

   
   d) $(C_6H_{10}O_5)n + O_2 \xrightarrow{ardere}$

7. *Rezolvaţi problema:*
   Prin fermentarea glucozei, la randamentul de 80%, se obţine etanol cu masa 4,14 kg. Calculaţi masa glucozei supuse fermentării.

Compuşi azotaţi



Compuşii organici ce conţin în moleculă atomi de azot se numesc *compuşi azotaţi*.



Jan Batist Dumas
(1800–1884)

Chimist francez. Primul a introdus noţiunea de *omologie*. A elaborat metoda analizei cantitative a azotului în compuşii organici.

Compuşii azotaţi au o largă răspîndire în natură, importanţa lor fiind deosebită. Este justă constatarea că „tot ce e viu conţine azot". Unii compuşi azotaţi se obţin pe cale chimică şi sînt utilizaţi în diverse ramuri ale industriei. Printre aceştia un loc aparte îl ocupă substanţele fiziologic active, polimerii, coloranţii ş. a.

În continuare vor fi examinaţi unii compuşi azotaţi, în molecula cărora atomul de azot este legat nemijlocit cu atomul de carbon: aminele, aminoacizii, proteinele, compuşii heterociclici şi acizii nucleici.

11. Aminele

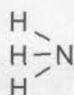


Compuşii care derivă din amoniac, ca rezultat al înlocuirii atomilor de hidrogen cu resturi de hidrocarbură, se numesc *amine*.

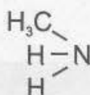
După numărul atomilor de hidrogen substituiţi în molecula de amoniac, deosebim amine *primare, secundare* şi *terţiare*.

Denumirea aminelor este alcătuită din numărul şi numele resturilor de hidrocarbură, la care se adaugă termenul „amină". De exemplu:

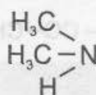
Noţiuni-cheie
Amine primare
secundare
terţiare
Anilină
Teoria protolitică
Bazicitate
Nocivitate



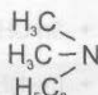
amoniac



metilamină (primară)



dimetilamină (secundară)

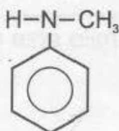


dimetiletilamină (terţiară)

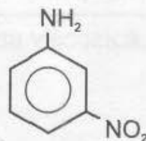
Compuşii în molecula cărora atomul de azot este legat direct cu nucleul benzenic se numesc *fenilamine* sau *aniline*:



anilină



N-metilanilină



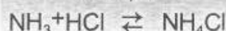
meta-nitroanilină

Grupa amină NH_2 este grupă funcţională pentru clasa aminelor.

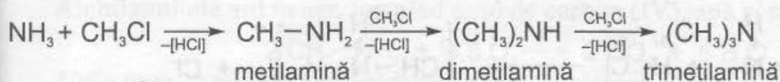
Obţinerea. O metodă generală de sinteză a alchilaminelor primare, secundare şi terţiare este tratarea halogenurilor de alchil cu amoniac. De exemplu:

AMINTIŢI-VĂ

ecuaţia:



$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$



$$NH_3 + CH_3Cl \xrightarrow[-[HCl]]{} CH_3-NH_2 \xrightarrow[-[HCl]]{CH_3Cl} (CH_3)_2NH \xrightarrow[-[HCl]]{CH_3Cl} (CH_3)_3N$$

metilamină — dimetilamină — trimetilamină

În ecuația amoniacului cu halogenoalcanii, indicarea –[HCl] este convențională; în realitate, se elimină nu HCl, ci clorura de amoniu.

Amestecul de amine primară, secundară și terțiară, obținut în reacția de mai sus, este separat prin metode speciale.

Sinteza anilinei a fost o piatră de încercare pentru savanți chimiști. Lupta pentru obținerea anilinei s-a întețit în prima jumătate a secolului al XIX-lea, cînd a devenit clar că anilina poate forma diverși coloranți. În anul 1842 chimistul rus N. Zinin a elaborat o metodă simplă de sinteză a anilinei prin reducerea nitrobenzenului cu sulfură de amoniu. Ulterior au fost utilizați și alți reducători, inclusiv hidrogen pe catalizator de nichel:



$$C_6H_5-NO_2 + 3\,H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_5-NH_2 + 2\,H_2O$$

nitrobenzen — anilină

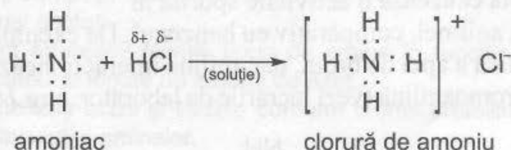
Această reacție are o mare importanță pentru industria coloranților anilinici.

Proprietățile fizice. Alchilaminele inferioare sînt substanțe gazoase cu miros de amoniac, solubile în apă. Cele superioare sînt substanțe lichide cu miros neplăcut de pește alterat. Anilina reprezintă un lichid uleios gălbui, puțin solubil în apă.

Proprietățile chimice. După structură și proprietăți, aminele se aseamănă mult cu amoniacul.



Conform teoriei protolitice (a lui Brönsted), compușii care cedează protoni se numesc *acizi*, iar cei care adiționează protoni – *baze*. În acest sens amoniacul manifestă proprietăți de bază, deoarece leagă protonul:



$$H:\underset{\underset{H}{\cdot\cdot}}{\overset{H}{N}}: + \overset{\delta+\ \delta-}{HCl} \xrightarrow[(soluție)]{} \left[H:\underset{\underset{H}{\cdot\cdot}}{\overset{H}{N}}:H \right]^+ Cl^-$$

amoniac — clorură de amoniu



În cadrul acestei reacții apare o nouă legătură N–H. După modul de formare, legătura nouă N–H este donoro-acceptoare (azotul – donor, protonul – acceptor), iar după tipul ei, este covalentă polară și nu se deosebește de celelalte trei.

În mod similar, alchilaminele interacționează cu acizii, manifestînd proprietăți de bază. Dar alchilaminele sînt baze mai puternice decît amoniacul, datorită prezenței grupelor alchil, care, prin efectul lor electronodonor (+I), îmbogățesc densitatea electronică la atomul de azot și, astfel, acesta adiționează mai energic protonul din molecula de acid:



Nikolai Nikolaevici Zinin
(1812–1880)

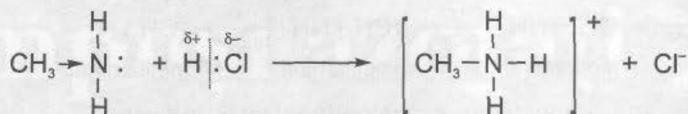
Chimist rus. A elaborat o metodă eficientă de obținere a anilinei și a altor compuși prin reducerea nitroderivaților.

Atenție !

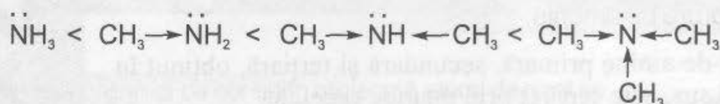
Anilina este nocivă; limita concentrației admisibile (LCA) este 0,1 mg/kg.

AMINTIȚI-VĂ

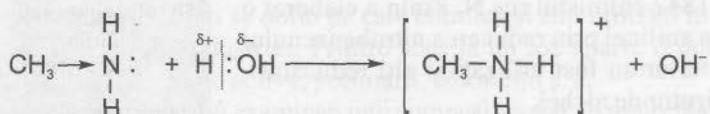
Atomul de azot din molecula de amoniac conține cinci electroni de valență, dintre care trei se consumă la legăturile chimice cu trei atomi de hidrogen, iar un cuplu de electroni rămîne liber. În baza acestuia, azotul poate lega un proton din molecula de acid. Astfel, amoniacul interacționează cu acizii, manifestîndu-se ca bază.

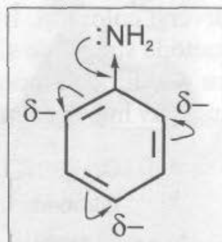


Alchilaminele secundare şi terţiare au caracter bazic mai pronunţat decît cele primare:



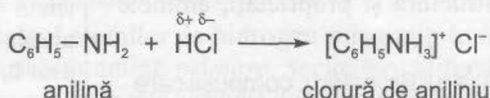
Soluţia apoasă de alchilamină are mediu bazic şi colorează turnesolul în albastru. Prin dizolvare în apă, moleculele de alchilamine leagă protonii pe locul cuplului de electroni ai azotului, în soluţie acumulîndu-se anioni de hidroxil:





Care este bazicitatea aminelor aromatice comparativ cu amoniacul?

Să examinăm modul de repartizare a densităţii electronice în molecula de anilină. El se aseamănă mult cu cel pentru molecula de fenol. Nucleul benzenic atrage spre sine orbitalul cuplului de electroni neparticipanţi ai atomului de azot. În consecinţă, se micşorează densitatea electronică la atomul de azot şi acesta mai slab leagă protonul. Astfel, anilina este o bază mai slabă decît amoniacul şi cu mult mai slabă decît alchilaminele. Ea nu colorează soluţia de turnesol, dar interacţionează cu acizii, formînd săruri:

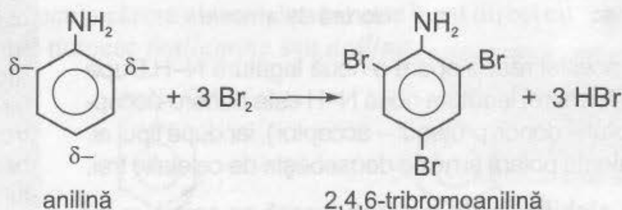


Sarea formată este bine solubilă în apă.

Sarcini imediate

La tratarea cu alcalie a clorurii de aniliniu se regenerează anilina. Scrieţi ecuaţia acestei transformări.

Influenţa în molecula de anilină este reciprocă: grupa amină măreşte densitatea electronică a nucleului benzenic, în special, în poziţiile 2, 4, 6 (*orto-* şi *para-*). Aceasta cauzează o activitate sporită în reacţiile de substituţie aromatică a anilinei, comparativ cu benzenul. De exemplu, benzenul nu schimbă culoarea galben-roşiatică a apei de brom, dar anilina interacţionează rapid, formînd un sediment alb de 2,4,6-tribromoanilină (vezi lucrările de laborator, *pag.161*).



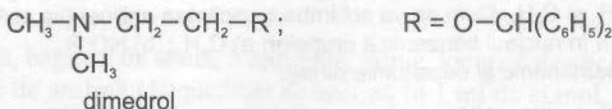
Anilina se supune uşor oxidării, produşii de oxidare fiind intens coloraţi. Iată de ce, cu timpul, anilina capătă culoare brună. La tratarea anilinei cu clorură de var apare o coloraţie violetă (reacţia de identificare a anilinei), iar la oxidarea ei cu amestec cromic ($K_2Cr_2O_7$ şi H_2SO_4) se formează produşi intermediari de diferite culori – de la verde pînă la neagră. Asemenea transformări oxidative stau la baza producerii *coloranţilor anilinici*.

Alchilaminele ard în aer, formînd oxid de carbon (IV), apă şi azot:



$$2\,CH_3-NH_2 + 4{,}5\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 5\,H_2O + N_2$$

Utilizarea. Aminele sînt folosite pe larg în sinteza organică, ca dizolvanţi bazici, ca materie primă la producerea medicamentelor. De exemplu, *dimedrolul* (calmant eficient al sistemului nervos) este un derivat al dimetiletilaminei:

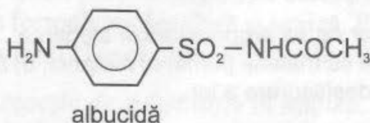


dimedrol

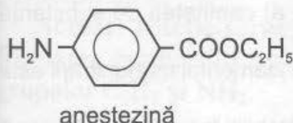
Anilina este o materie primă importantă în industria coloranţilor, maselor plastice, preparatelor medicinale. Unele din preparatele cunoscute şi utilizate în practica medicinală au următoarele formule:



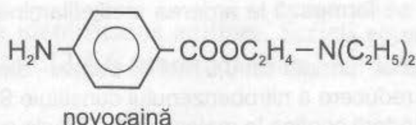
streptocidă



albucidă



anestezină



novocaină

Ştiaţi că...

Pe glob se produc anual circa 680 mii de tone de anilină, folosită, cu precădere, în industria coloranţilor şi cea a preparatelor medicinale.

Derivatul anilinei, *paracetamolul* HO–C_6H_4–NH–$COCH_3$, este întrebuinţat pe larg în calitate de analgezic şi antipiretic (scade febra).

Evaluare

Răspundeţi

1. Definiţi compuşii azotaţi. Ce elemente conţin ei în moleculă? Daţi exemple de clase de compuşi azotaţi.
2. Ce sînt aminele? Numiţi tipuri de amine în funcţie de numărul şi natura resturilor de hidrocarbură, legate de atomul de azot.
3. Caracterizaţi acizii şi bazele conform teoriei protolitice. Arătaţi proprietăţile de bază ale amoniacului şi aminelor.

Explicaţi

4. Cu ajutorul efectelor de deplasare a densităţii electronice, demonstraţi că alchilaminele sînt baze mai tari decît amoniacul, iar anilina este o bază mai slabă.
5. Scrieţi izomerii alchilaminelor cu formula moleculară C_3H_9N.
6. Scrieţi ecuaţia reacţiei cu acidul clorhidric pentru: a) metilamină; b) dimetilamină; c) anilină. Ce se obţine la tratarea cu baze alcaline a sărurilor formate?
7. Aranjaţi componenţii în ordinea creşterii bazicităţii lor în următoarele serii:
   a) amoniac, metilamină, anilină;
   b) anilină, N-metilanilină, amoniac;
   c) metiletilamină, propilamină, trimetilamină.

8. Alcătuiți două colonițe: *A* – pentru acizi; *B* – pentru baze. Examinați proprietățile substanțelor propuse şi aranjați-le pe verticală în colonița acizilor *A* sau a bazelor *B*: HCl, NH_3, CH_3NH_2, NaOH, CH_3COOH, C_6H_5OH, $C_6H_5NH_2$, CH≡CH, $HOCH_2CH_2OH$, $(CH_3)_3N$.

9. Aranjați componentele din colonițele *A* şi *B* din exercițiul 8 în ordinea creşterii proprietăților acide (col. *A*) şi bazice (col. *B*). Argumentați-vă răspunsul.

10. Arătați repartizarea densității electronice în molecula de anilină şi influența reciprocă a grupelor NH_2 şi C_6H_5. Cum se va schimba bazicitatea anilinei (va scădea sau va creşte) la introducerea în nucleul benzenic a grupelor: a) C_2H_5; b) NO_2?

11. Explicați asemănările şi deosebirile dintre:

a) NaOH şi CH_3-NH_2;

b) CH_3-NH_2 şi $C_6H_5-NH_2$;

c) $C_6H_5-NH_2$ şi C_6H_5-OH.

Scrieți ecuațiile reacțiilor ce vă argumentează alegerea.

12. Obțineți anilină, folosind ca materie primă: a) metanul; b) hexanul. Scrieți ecuațiile reacțiilor şi indicați condițiile de desfăşurare a lor.

Rezolvați

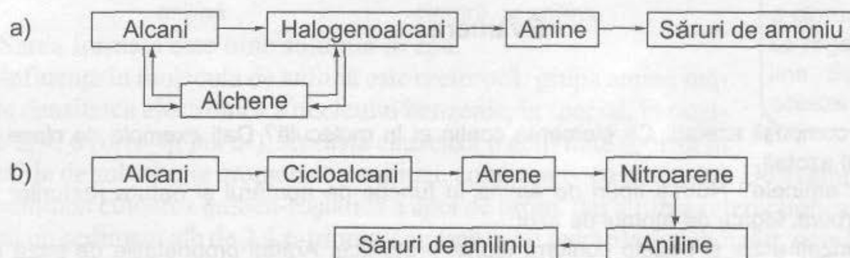
13. Ce volum de azot se formează la arderea metiletilaminei cu: a) cantitatea de substanță 0,25 mol; b) masa 13,1 g.

14. Calculați masa anilinei, formate din 0,5 mol de benzen, dacă randamentul mononitrării este de 80%, iar cel de reducere a nitrobenzenului constituie 92%.

15. O alchilamină secundară conține în moleculă 23,73% de azot. Stabiliți formulele moleculară şi de structură ale acestei amine.

Activitate în grup

16. Explicați schema: *Legătura genetică a aminelor cu alte clase de compuşi.* Scrieți ecuațiile reacțiilor şi indicați condițiile de efectuare a lor:



Să reținem!

➢ Aminele sînt compuşii ce conțin atom de azot, legat cu resturi de hidrocarbură.
➢ Aminele se obțin prin reducerea nitrocompuşilor sau tratarea halogenoalcanilor cu amoniac.
➢ Ele manifestă proprietăți de bază, asemeni amoniacului.
➢ Alchilaminele sînt baze mai tari decît amoniacul şi anilina.

Lucrare de laborator la tema: „Aminele"

(Reamintiți-vă *„Măsurile de precauție"*)

Studierea proprietăților anilinei

Materiale: pipetă, baghetă de sticlă, 3 eprubete, pîlnie, lopățică de sticlă, hîrtie de filtru.

Reactivi: soluție de anilină (10 picături de anilină în 1 ml de etanol, diluate cu 10 ml apă), soluție diluată de HCl (1:1), apă de brom, turnesol, clorură de var.

1. Proprietățile bazice. Turnați într-o eprubetă 5-6 picături de soluție diluată de HCl și o picătură de turnesol. Apare o colorație roz-pal. La soluția de acid adăugați cu picătura, mereu agitînd, soluție de anilină pînă la dispariția culorii roz.

Alcătuiți ecuația reacției în formele moleculară și ionică. Prin ce se explică manifestarea proprietăților bazice ale anilinei? De ce anilina este o bază mai slabă decît amoniacul?

***2. Bromurarea anilinei** – reacție de substituție în nucleu.* Introduceți într-o eprubetă o picătură de soluție de anilină și adăugați cu picătura apă de brom pînă la apariția unei suspensii albe.

Această reacție servește la identificarea anilinei. Scrieți ecuația reacției și explicați formarea produsului trisubstituit (2,4,6-tribromoanilina) în baza influenței reciproce a grupelor C_6H_5 și NH_2.

3. Oxidarea anilinei. Introduceți într-o eprubetă 2 picături de soluție de anilină și diluați-le cu 2 ml de apă. Omogenizați soluția prin agitare.

Pregătiți o soluție apoasă de clorură de var (este un oxidant puternic). Pentru aceasta în altă eprubetă cu 2 ml de apă introduceți o lopățică de praf de clorură de var proaspătă și agitați amestecul, apoi filtrați-l în altă eprubetă prin pîlnia de sticlă cu filtrul de hîrtie. Adăugați 1 ml de această soluție în eprubeta cu soluție de anilină și urmăriți atent schimbările de culoare. Treptat, apare o culoare violetă, ceea ce înseamnă că anilina se oxidează. Această reacție servește la identificarea anilinei.

Conținuturile tuturor eprubetelor cu anilină trebuie vărsate într-un vas special (nu în chiuvetă), deoarece anilina este nocivă!

Oxidarea anilinei decurge cu formarea unui amestec complex de produși, de aceea nu vom scrie ecuațiile acestor reacții. Unde este folosită proprietatea anilinei de a forma produși colorați în urma oxidării?

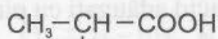
12. Aminoacizii



Compușii ce conțin în moleculă grupele funcționale amină NH_2 și carboxil COOH se numesc *aminoacizi.*

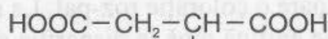
În funcție de natura acidului carboxilic, aminoacizii se împart în: *saturați; nesaturați, aromatici.*

După numărul grupelor funcționale, deosebim acizi *monoaminomonocarboxilici, monoaminodicarboxilici, diaminomonocarboxilici* ș. a. De exemplu:



NH_2

acid monoamino-monocarboxilic

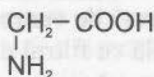


NH_2

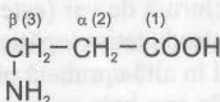
acid monoamino-dicarboxilic

După poziția grupei NH_2 în catenă față de grupa COOH, deosebim acizi α- (sau 2-), β- (3-), γ- (4-) aminocarboxilici. Unii α-aminoacizi, ce se găsesc în proteine, sînt indicați în *tabelul 13.1, pag. 167.*

Nomenclatura și izomeria. După nomenclatura sistematică, aminoacizii poartă numele respectiv al acidului, precedat de termenul *amino*, indicîndu-se, prin intermediul cifrelor, locul grupei NH_2. În denumirile istorice, poziția grupei NH_2 este indicată prin litere grecești. De exemplu:



acid aminoetanoic
acid aminoacetic

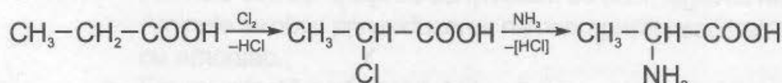


acid 3-aminopropanoic
acid β-aminopropionic

Acizii din componența proteinelor au denumiri specifice (vezi *tab.13.1*).

În seria acizilor monoaminomonocarboxilici există izomerie legată de poziția grupei NH_2 față de grupa COOH și de ramificarea catenei carbonice.

Obținerea. Pe cale chimică aminoacizii se obțin prin diverse metode din acizi carboxilici, compuși carbonilici etc. Conform unei metode generale, aminoacizii pot fi obținuți din amoniac și acizi halogenocarboxilici, care, la rîndul lor, se formează la halogenarea acizilor. De exemplu, acidul α-aminopropionic se obține conform schemei:



α-Aminoacizii din componența proteinelor se obțin la hidroliza dirijată (în etape) a proteinelor (vezi *pag.169*).

Proprietățile fizice și chimice. Aminoacizii sînt substanțe cristaline, incolore, cu temperaturi înalte de topire, bine solubile în apă. Unii acizi au gust dulce.

Noțiuni-cheie

Aminoacizi
Funcțiuni mixte
Amfoteritate
Policondensare
Grupă amidă
Grupă peptidică

Clasa aminoacizilor face parte din compușii cu funcțiuni mixte.



Acidul aminoacetic



Acidul aminocapronic

AMINTIȚI-VĂ

Studiind aminele, ați înțeles că grupa amină poate fi introdusă în moleculă prin tratarea cu amoniac a derivaților halogenați.

Aminoacizii conțin în moleculă grupa funcțională amină (NH_2), care le conferă proprietăți de amine, și grupa funcțională carboxil (COOH), ce le imprimă proprietăți de acizi carboxilici.

Din cele studiate anterior la temele „Aminele" și „Acizii carboxilici", putem deduce comportamentul chimic al aminoacizilor.

În calitate de amine, aminoacizii vor manifesta proprietăți de bază, interacționînd cu acizii și formînd săruri. *În calitate de acizi*, aminoacizii vor disocia în soluții, vor interacționa cu compușii bazici (metalele active, oxizii de metale, bazele, sărurile bazice) și cu alcoolii.

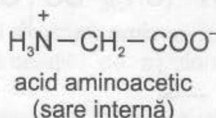
Sarcini imediate

Care este mediul de reacție în soluțiile apoase ale acizilor monocarboxilici? Scrieți schema disocierii acidului formic.

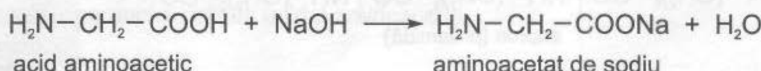
Care trebuie să fie mediul de reacție în soluțiile apoase ale acizilor monoaminomonocarboxilici?

Avînd în moleculă o grupă bazică (NH_2) și una acidă (COOH), ei manifestă amfoteritate. Soluțiile lor sînt neutre și nu schimbă culoarea indicatorilor.

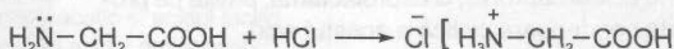
În soluție aminoacizii disociază în modul următor: protonul eliberat de la grupa carboxil se leagă coordinativ la grupa amină, formîndu-se o sare internă:



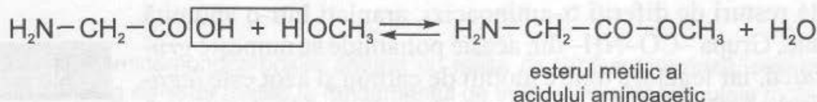
Formarea de săruri. În reacție cu agenții bazici, aminoacizii se comportă ca acizi, formînd carboxilați de metale:



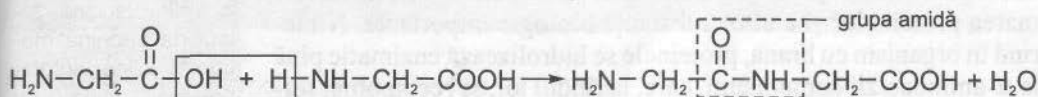
În reacția aminoacizilor cu acizii minerali se obțin sărurile respective:



Esterificarea. La tratare cu alcooli, aminoacizii formează esteri:



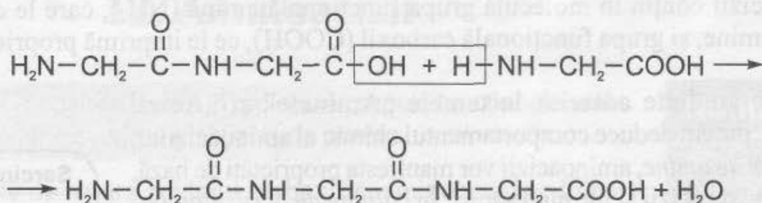
Proprietățile specifice. Moleculele de aminoacizi pot interacționa între ele datorită prezenței grupelor funcționale cu caracter opus. De exemplu:



Procesul de combinare a moleculelor pe seama eliminării apei se numește *condensare*. Grupa CO–NH se numește *grupă amidă*.

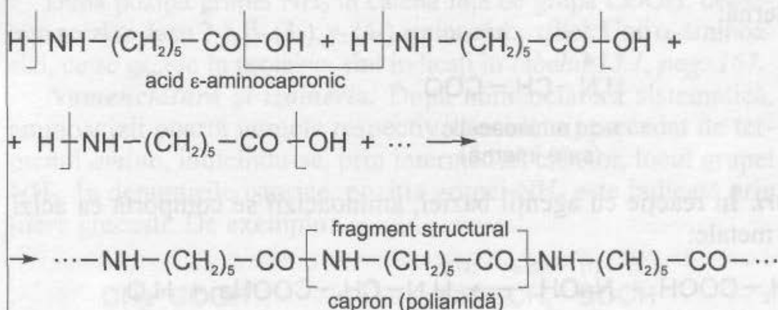
Produsul format la condensarea a două molecule este, de asemenea, un aminoacid, care, la rîndul său, se poate condensa cu o a treia moleculă de aminoacid inițial:

capitolul 12



Produsul constituit din trei molecule de aminoacizi conține două grupe amide –CO–NH–. La condensarea unui număr mare de aminoacizi se obține o macromoleculă cu un număr mare de grupe amide. Acest proces se numește *policondensare*, iar produsul macromolecular format – ***poliamidă***. În grupa amidă –CO–NH–, legătura dintre atomul de carbon și cel de azot, care, în general, leagă resturile de aminoacizi, poartă denumirea de *legătură amidică*.

La policondensarea acidului ε-aminocapronic se formează o poliamidă, numită *capron*, din care se produc mase plastice și fibre sintetice:




În realitate, la reacția de obținere a capronului este folosit nu acidul capronic, ci caprolactama, privită ca produs de condensare ciclică a acestui acid.

Poliamide sînt și proteinele, însă la formarea acestora participă anumiți α-aminoacizi. Macromoleculele de proteine sînt formate din multe resturi de diferiți α-aminoacizi, aranjați într-o anumită succesiune. Grupa –CO–NH– din aceste poliamide se numește *grupă peptidică*, iar legătura dintre atomii de carbon și azot este *legătură peptidică*. *Proteinele* mai sînt numite *polipeptide*, deși există deosebire între ele (vezi *pag.167*).

Rolul biologic și utilizarea. Importanța mare a aminoacizilor din regnul animal și cel vegetal se datorează participării lor la formarea proteinelor și a altor substanțe biologic importante. Nimerind în organism cu hrana, proteinele se hidrolizează enzimatic pînă la α-aminoacizii componenți, care, la rîndul lor, se recombină, formînd proteine proprii organismului respectiv.

Organismul uman poate produce și singur unii α-aminoacizi, necesari la sinteza proteinelor proprii. În *tabelul 13.1* este indicată norma medie zilnică de α-aminoacizi pentru un om matur. Insuficiența de α-aminoacizi duce la dereglări fizice și psihice.

Remarcă

Sursa naturală de α-aminoacizi și proteine sînt plantele. Ele produc α-aminoacizii din dioxid de carbon și apă în *bază de fotosinteză*, asimilînd elementele necesare (N, P, S, Fe, Mg ș. a.) din sărurile solubile ce se găsesc în sol.

Știați că...

Organismul uman și cel animal nu pot sintetiza α-aminoacizii: valina, leucina, izoleucina, treonina, metionina, lizina, triptofanul, fenilalanina (vezi *tab.13.1*). Aceștia sînt numiți *acizi esențiali*. Ei trebuie să fie administrați *obligatoriu* cu hrana.

De aceea α-aminoacizii sînt recomandaţi bolnavilor în caz de istovire a organismului, după intervenţii chirurgicale ş. a. De exemplu, norma zilnică de acid glutamic, care, de altfel, are miros şi gust de zeamă de pui, este de 16 g.

În afară de industria alimentară şi cea farmaceutică, aminoacizii mai sînt utilizaţi la producerea coloranţilor, maselor plastice, fibrelor sintetice etc.

Evaluare

Răspundeţi

1. Definiţi aminoacizii. Din ce tip de compuşi fac parte aminoacizii (după natura funcţiilor din molecula lor)?
2. Clasificaţi aminoacizii după: a) natura acidului carboxilic; b) numărul grupelor funcţionale; c) poziţia grupei amine faţă de grupa carboxil. Propuneţi exemple pentru fiecare caz.
3. Scrieţi formulele de structură şi numiţi aminoacizii izomeri cu formula moleculară $C_4H_9O_2N$.

Explicaţi

4. Argumentaţi amfoteritatea aminoacizilor în baza exemplului acidului β-aminopropionic. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.
5. Examinaţi grupele funcţionale şi structura aminoacizilor din *tabelul 13.1* de la *pag.167*. Cum vor acţiona asupra turnesolului soluţiile de: a) alanină; b) acid glutamic; c) lizină; d) acid asparagic?
6. Caracterizaţi reacţia de policondensare. Scrieţi ecuaţia reacţiei de policondensare a acidului aminoenantic $H_2N{-}(CH_2)_6{-}COOH$. Produsul reacţiei este o poliamidă folosită la obţinerea fibrelor sintetice *enant*. Arătaţi în molecula de poliamidă: a) grupa amidă; b) legătura amidică; c) fragmentul structural. Cu ce fibră poliamidică se aseamănă enantul?
7. Din compuşi anorganici obţineţi acidul aminoacetic.

Activitate în grup

8. Cu ajutorul ecuaţiilor reacţiilor corespunzătoare explicaţi asemănările şi deosebirile dintre:
   a) aminoacizi şi monozaharide;
   b) acidul aminoacetic şi acidul lactic;
   c) metilamină şi acidul aminoacetic;
   d) acidul acetic şi acidul aminoacetic;
   e) alanină şi lizină (vezi *tab.13.1*).

Rezolvaţi

9. Un acid monoaminomonocarboxilic saturat cu masa de 20,6 g formează, prin tratare cu metanol, 21,06 g de ester metilic la randamentul de 90%. Care sînt formulele moleculară şi de structură ale acestui acid, dacă el intră în componenţa proteinelor? Indicaţi necesitatea zilnică a organismului în acest acid.

Să reţinem!

➢ Aminoacizii:
- conţin în moleculă grupele NH_2 şi COOH;
- se obţin din acizii carboxilici halogenaţi şi din proteine;
- manifestă proprietăţi amfotere (de bază şi de acid);
- participă la reacţii de policondensare, formînd poliamide.

13. Proteinele

Noțiuni-cheie

Biopolimeri
Proteine
Peptide
Legătură peptidică
Structură primară, secundară, terțiară
Denaturare

Denumirea *proteine* provine de la grecescul *proteios* „primul". Acest nume corespunde perfect rolului *primar* al proteinelor în viața omului și cea a animalelor.

Răspîndirea în natură și importanța. Proteinele se găsesc în protoplasma și în nucleul tuturor celulelor animale și vegetale. Ele constituie baza a tot ce este viu pe pămînt, îndeplinind în organism cele mai diverse funcții.

Proteine conțin pielea, oasele, unghiile, părul, ligamentele, sîngele, țesuturile nervos și muscular ale tuturor organelor interne, ouăle, laptele, lîna, mătasea ș. a.

În natură sursa primară de aminoacizi și proteine sînt plantele, care le produc din dioxid de carbon și apă prin fotosinteză, folosind elementele necesare din sol. Conținutul proteinelor în regnul vegetal este mai redus (pînă la 15%) decît în regnul animal (în limitele a 20–80% din masa uscată).



Produse alimentare bogate în proteine

Organismul unui om matur zilnic are nevoie de 70–80 g de proteine. Pentru om sursele principale de proteine sînt: carnea (pînă la 20%), peștele (~ 18%), brînza (20–22%), laptele (pînă la 3%), pîinea și crupele (8–10%).

După funcțiile ce le îndeplinesc în organism, proteinele sînt divizate în:

- *constructori* – constituie partea principală a materialului de construcție al celulelor și, în ansamblu, al țesuturilor;
- *hormoni*– asigură coordonarea activității diverselor organe;
- *protectori* – sînt responsabili de imunitatea organismului;
- *transportori* – de exemplu, hemoglobina din sînge transportă oxigenul spre țesuturi și dioxidul de carbon de la ele;
- *enzime* – catalizează toate procesele biologice din organism;
- *rezervă energetică* – 1 g de proteină la oxidarea enzimatică furnizează organismului 17,6 kJ.

Acestea și alte funcții biologice ale proteinelor sînt cuprinse în *figura. 13.1.*

După importanța lor pentru organismele vii, proteinele pot fi comparate doar cu acizii nucleici, întrucît aceștia dirijează sinteza proteinelor.

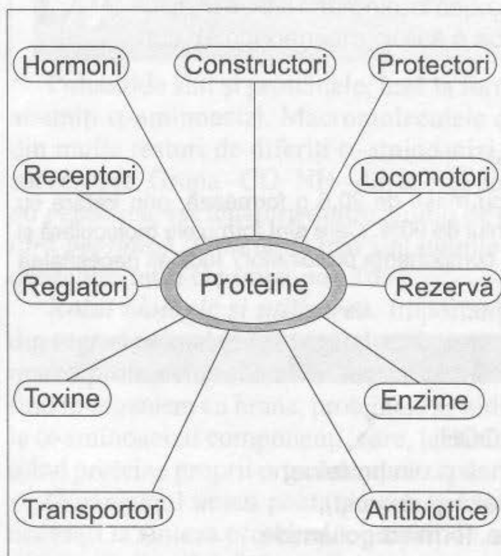


Fig.13.1. Funcțiile biologice ale proteinelor

Componența, legătura peptidică. Proteinele sînt compuşi macromoleculari (biopolimeri). Principalele elemente constitutive ale proteinelor sînt C, H, N, O, S, P, Fe, Ca, Mg. Din punct de vedere chimic, proteinele sînt substanțe macromoleculare. Componența lor a fost determinată cu ajutorul reacțiilor de hidroliză acidă, bazică sau enzimatică. În amestecul obținut la hidroliza diverselor tipuri de proteine au fost identificați 20 α-aminoacizi (*tab.13.1*), care poartă denumiri specifice şi au însemne internaționale, folosite la redarea structurii moleculelor de proteină.

Tabelul 13.1. **Unii α-aminoacizi din componența proteinelor**

Denumirea şi însemnul internațional	Structura	Norma zilnică (g)
Glicină (Gly)	$H-CH(NH_2)-COOH$	3
Alanină (Ala)	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	3
Valină (Val)	$CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	4
Cisteină (Cys)	$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	3
Serină (Ser)	$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	3
Acid asparagic (Asp)	$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	6
Acid glutamic (Glu)	$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	16
Lizină (Lys)	$H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$	4
Fenilalanină (Phe)	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	3

Cum sînt legate în molecula de proteină resturile de α-aminoacizi?

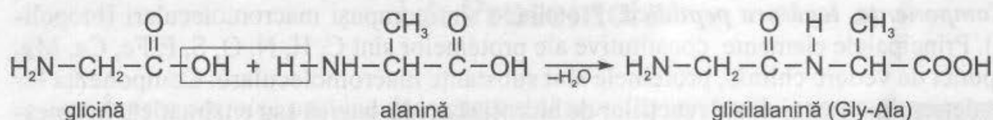
La începutul secolului al XX-lea, savantul chimist E. Fischer a elaborat *teoria peptidică*. Conform acestei teorii, resturile de α-aminoacizi sînt unite în molecula de proteină prin intermediul legăturilor peptidice –CO–NH–.



Compuşii naturali sau sintetici, ce conțin în moleculă resturi de α-aminoacizi, se numesc *peptide*. După numărul acestor resturi, deosebim dipeptide, tripeptide, tetrapeptide etc. Peptidele formate din mai multe resturi de aminoacizi se numesc *polipeptide*.

Polipeptidele naturale cu masa moleculară relativă mai mare de 6000 sînt *proteine*. Prin hidroliza în etape a proteinelor se formează intermediar polipeptide, apoi peptide şi, în final, α-aminoacizi.

Sinteza proteinelor este procesul invers hidrolizei lor în etape. Schematic, formarea unei dipeptide din 2 acizi poate fi redată astfel:



Din aceşti doi aminoacizi se mai pot forma 3 dipeptide: glicilglicină (Gly-Gly), alanilalanină (Ala-Ala) şi alanilglicină (Ala-Gly).

Sarcini imediate

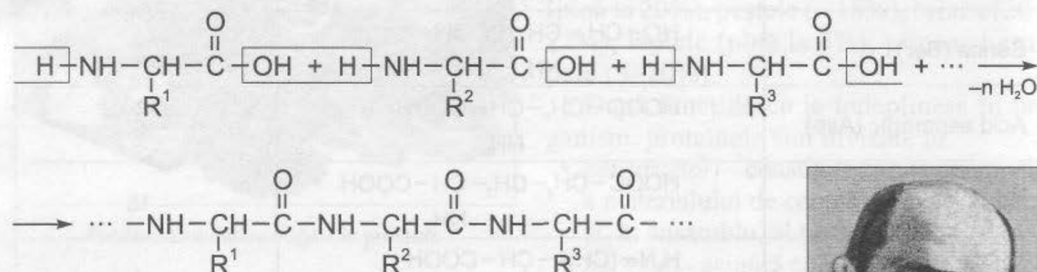
a) Scrieţi ecuaţiile de formare a dipeptidelor: Gly-Gly, Ala-Ala şi Ala-Gly.

b) Calculaţi numărul tripeptidelor ce se pot forma din trei α-aminoacizi şi pronunţaţi-vă privitor la diversitatea proteinelor.

Diversitatea proteinelor. O moleculă de proteină poate fi alcătuită din cîteva sute sau chiar mii de resturi de α-aminoacizi. Numărul combinaţiilor posibile este incomensurabil. Prin urmare, numărul tipurilor de proteine este foarte mare. Fiecare tip de proteină are structură şi funcţii strict determinate.

Structura proteinelor. Examinînd formulele de structură ale aminoacizilor din *tabelul 13.1*, observăm în ele fragmentul comun $H_2N-\underset{|}{CH}-COOH$. Deci formula generală a α-aminoacizilor este $H_2N-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH$, unde R poate fi: H, CH_3, $HOCH_2$, $HSCH_2$ etc.

Schematic, formarea unei molecule de polipeptidă poate fi arătată astfel:



Structura moleculei de proteină este foarte complexă. Există cîteva niveluri de caracterizare a structurii proteinelor.



Structura ce arată care aminoacizi şi în ce succesiune sînt uniţi la formarea catenei peptidice se numeşte *structură primară* (vezi catena de mai sus în formă generală).

Au fost elaborate metode perfecte de stabilire a componenţei proteinei în aminoacizi. Dar determinarea succesiunii aminoacizilor în catenă este o sarcină foarte dificilă, care necesită mijloace tehnice sofisticate, cadre calificate şi timp.

O realizare excelentă reprezintă determinarea structurii hormonului de insulină. S-a stabilit că molecula de insulină are masa moleculară relativă 5733 şi este alcătuită din 51 resturi de aminoacizi (*fig.13.2*), situaţi în două catene (una *A* cu 21 şi alta *B* cu 30 resturi), legate prin două punţi disulfidice. Insulina reglează metabolismul glucozei în organism şi este administrată bolnavilor de diabet zaharat.

Macromoleculele de proteină au o anumită aranjare în spaţiu: unele sînt întinse, fibrilare, altele sînt răsucite. Formă fibrilară au



Emil Fischer
(1852–1919)

Chimist german. A planificat şi a realizat sinteze dificile din domeniul compuşilor naturali: hidraţi de carbon, α–aminoacizi, proteine, baze purinice. A fost numit *Magistru* în sinteza organică. Este laureat al Premiului Nobel (1902).

un număr redus de proteine, inclusiv cea din mătasea naturală (numită *fibroină)*. În majoritatea cazurilor catena de proteină este împachetată sub formă de spirală. Această amplasare spațială se datorează prezenței atomilor de hidrogen electropozitivi N – H și celor de oxigen electronegativi C=O din diferite sectoare ale catenei polimerice, care, apropiindu-se, formează legături de hidrogen C=O ... H–N (*fig.13.3*). Asemenea tip de aranjare spațială a catenei polipeptidice se numește *structură secundară*.

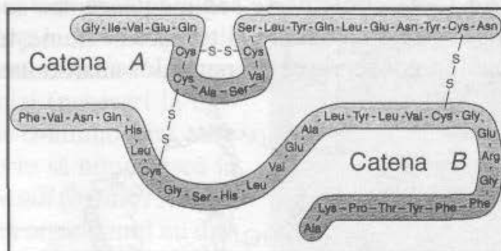
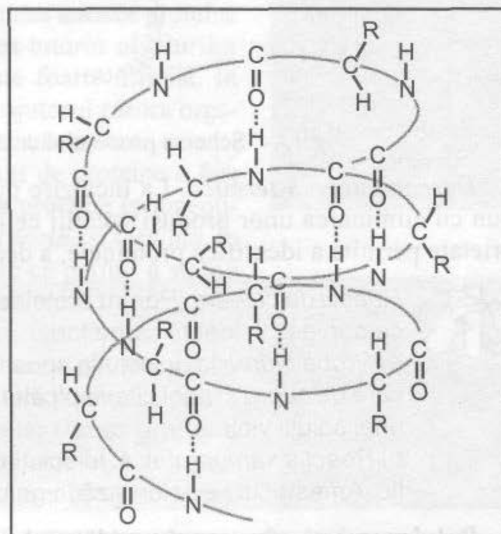


Fig.13.2. Structura primară a hormonului de insulină

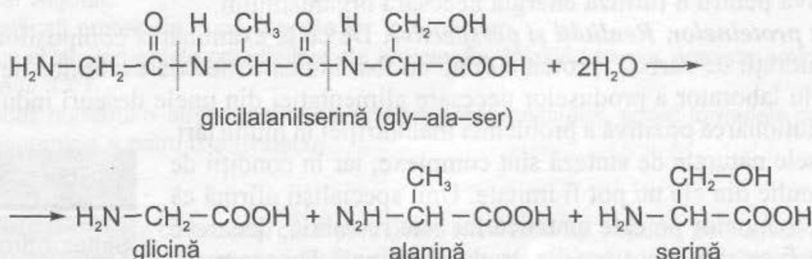
La rîndul său, catena spiralică poate avea diverse îndoiri și împachetări, datorită unui ansamblu de legături: disulfidice, ionice (în baza grupelor libere NH_2 și COOH), Van-der-Vaals (de atracție a sectoarelor cu diferită polaritate). O asemenea aranjare spațială a moleculei spiralice de proteină constituie *structura terțiară* (*fig.13.4*).

Specificul aranjării spațiale la nivelul structurii terțiare determină activitatea biologică individuală a moleculei de proteină.


Fig.13.3. Structura secundară a moleculei de proteină

Proprietățile fizice și chimice. Majoritatea proteinelor sînt substanțe lichide sau gelatinoase. La dizolvare în apă, unele formează soluții coloidale (de exemplu, albușul de ou).

Hidroliza. Precum s-a menționat, proteinele *scindează hidrolitic* la încălzire cu apă în prezență de acizi, baze sau enzime. De exemplu, hidroliza totală a tripeptidei glicilalanilserina decurge conform schemei:



Denaturarea. Structurile secundară și terțiară ale moleculei de proteină constituie o anumită aranjare spațială (configurație). Ele se datorează unor legături mai slabe decît cele covalente (exceptînd legăturile –S–S–), de aceea, sub influența unor factori externi (încălzire, tratare cu soluții de săruri, acizi, fenol, aldehidă formică sau vibrație, iradiere), aceste legături se distrug și configurația specifică a moleculei suferă modificări

(*fig.13.4*). Proteina se sedimentează sau se coagulează. Asemenea proces de distrugere a structurii secundare şi terţiare se numeşte *denaturarea proteinei*. La fierberea cărnii, ouălor, conservarea preparatelor anatomice are loc denaturarea proteinelor.

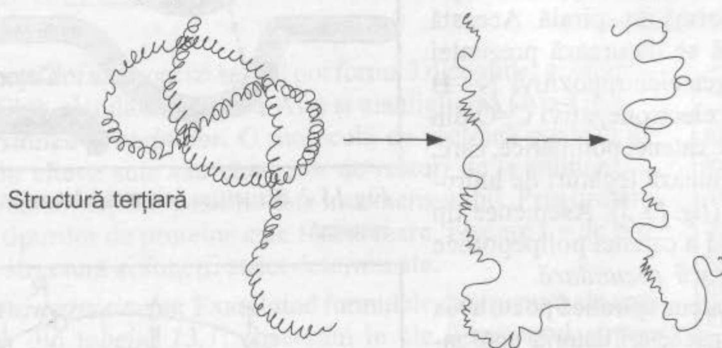


Fig.13.4. Schema procesului de denaturare a moleculei de proteină

Descompunerea termică. La încălzire puternică, moleculele de proteină se descompun cu eliminarea unor produşi volatili ce răspîndesc miros de pene arse. Această proprietate permite a identifica proteinele, a deosebi fibrele naturale de cele sintetice.



Reacţii de culoare. Pentru proteine sînt caracteristice unele reacţii de culoare, ce servesc la identificarea lor.

a) Proba biuretică. În soluţia apoasă de albuş de ou se picură puţină soluţie de sare de cupru şi apoi cîteva picături de soluţie de NaOH. Se observă formarea unei soluţii violete.

b) Reacţia xantoproteică. În soluţia de albuş se adaugă o picătură de acid azotic. Amestecul se colorează în galben.

Rolul proteinelor în organism. Alături de lipide şi hidraţii de carbon, proteinele sînt componentul important al raţiei alimentare zilnice.

În organism proteinele se hidrolizează enzimatic pînă la polipeptide, peptide şi, în final, se obţin α-aminoacizi. Aceştia sînt transportaţi cu sîngele în ţesuturile diverselor organe, unde, în mare parte, se recombină pentru a forma proteinele, proprii organismului respectiv, şi, în cantităţi mai mici, se consumă la sinteza acizilor nucleici şi la scindarea oxidativă pentru a furniza energia necesară organismului.

Sinteza proteinelor. Realităţi şi perspective. De ce la examinarea compuşilor naturali (lipidele, hidraţii de carbon, proteinele) nu au fost indicate metodele chimice de sinteză? Obţinerea în laborator a produselor necesare alimentaţiei din unele deşeuri industriale ar permite soluţionarea pozitivă a problemei malnutriţiei în multe ţări.

Dar procesele naturale de sinteză sînt complexe, iar în condiţii de laborator multe din ele nu pot fi imitate. Unii specialişti afirmă că obţinerea proteinelor pe cale sintetică nu este rentabilă, deoarece acestea pot fi extrase mai uşor din produşii naturali. De exemplu, *albumina* şi *cazeina* pot fi extrase din lapte, iar *cheratina* – din păr, coarne, copite, pene, piele, coajă de ou etc.

Rezultatele cercetărilor în domeniul stabilirii structurii şi elaborării metodelor de sinteză a α-aminoacizilor şi proteinelor au demonstrat importanţa excepţională a acestor cercetări pentru viaţa organismelor vii.

Ştiaţi că...

Sinteza proteinelor, efectuată de colective de savanţi în decurs de luni şi ani de zile, în organism se realizează în doar 2-3 secunde!

Precum s-a menționat, diversele proteine se formează în organismul nostru din α-aminoacizii obținuți în urma hidrolizei proteinelor primite cu hrana. În procesul sintezei proteinelor sale, organismul poate și singur să obțină unii aminoacizi (necesari la moment) din alte substanțe. Există însă un grup de α-aminoacizi, care nu pot fi sintetizați; ei trebuie în mod obligatoriu să nimerească în organism cu hrana. Acești acizi se numesc *esențiali* (în *tab.13.1* sînt indicați doar 3 din 8 aminoacizi esențiali). Dacă organismul nu dispune de toți aminoacizii esențiali sau îi are dar nu în cantități suficiente, el nu poate produce proteinele de reproducere, dezvoltare și asigurare a tuturor funcțiilor vitale (în *tab.13.1* este indicată norma zilnică de aminoacizi pentru un om matur). Sinteza acestor proteine (*in vitro*, în afara organismului), cu respectarea tuturor nivelurilor de structură (primară, secundară, terțiară) este foarte dificilă. În schimb, ușor pot fi obținuți α-aminoacizii, cu ajutorul cărora organismul bolnavului sintetizează singur proteinele necesare.



Precum arhitectul trebuie să cunoască materialul de construcție și să aibă simțul artistismului, la fel și chimistul sintetician trebuie să îmbine perfect cunoștințele teoretice cu cele practice și să dea dovadă de intuiție la alegerea metodei de sinteză.

Obținerea pe cale chimică a diverselor tipuri de proteine a fost posibilă după descifrarea structurii lor. Primele proteine (polipeptide), obținute în laborator au fost *vazopresina, exitocina* și *insulina*. În prezent există metode fizico-chimice eficiente ce permit a stabili structurile proteinelor. Ultimele realizări în domeniul sintezei proteinelor se datorează intensificării colaborării chimiștilor cu savanții microbiologi. De exemplu, cu ajutorul unor microorganisme, folosindu-se materia primă accesibilă (deșeuri lemnoase, fracții superioare petroliere ș. a.), se efectuează sinteza unor proteine, α-aminoacizi, vitamine ș. a. Asemenea produși sînt folosiți la pregătirea preparatelor medicinale, precum și a masei furajere pentru a spori productivitatea animalelor.

Evaluare

Răspundeți

1. Care este sursa primară de proteine? Descrieți răspîndirea proteinelor în regnul animal și cel vegetal.
2. Clasificați proteinele după funcțiile lor în organism.
3. Enumerați elementele constitutive ale proteinelor, folosind pentru aceasta aminoacizii din *tabelul 13.1.*
4. Indicați numărul α-aminoacizilor din componența proteinelor, scrieți formulele de structură și denumirile a patru α-aminoacizi.

Explicați

5. Arătați deosebirile calitative și cantitative dintre α–aminoacizi, peptide, polipeptide și proteine.
6. Scrieți ecuația reacției de condensare a glicinei cu: a) alanina; b) valina; c) serina; d) acidul glutamic. Numiți produșii reacției.
7. Cîte dipeptide se por forma din: a) doi α-aminoacizi; b) trei α-aminoacizi? Folosiți exemple de α-aminoacizi din *tabelul 13.1* Scrieți ecuațiile de condensare și numiți dipeptidele obținute.
8. Definiți structura primară a proteinei. Dați exemple de structură primară: a) generală; b) în baza exemplului unei tetrapeptide, care să conțină două resturi de glicină, unul de alanină și unul de serină.

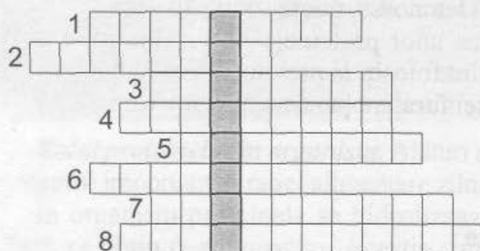
9. Descrieți structurile secundară și terțiară ale proteinelor. Ce factori le determină?
10. Explicați fenomenul denaturării proteinelor. Ce condiții cauzează denaturarea lor? Dați exemple din viața cotidiană.
11. Comparați rolul biologic al grăsimilor, amidonului și proteinelor.
12. Propuneți un agent comun de identificare a glucozei și proteinei. Cum pot fi ele deosebite cu acest agent?
13. Cum pot fi deosebite: a) țesătura din lînă de cea din capron; b) țesătura din mătase naturală de cea din bumbac?

Rezolvați

14. Examinați *figura 13.2*. Stabiliți în molecula de insulină numărul resturilor de aminoacizi: a) glicină; b) alanină; c) valină; d) cisteină; e) serină.
15. Masa moleculară relativă a insulinei este egală cu 5733. Ea conține în moleculă un anumit număr de atomi de sulf, care leagă catenele (punți de sulf). Examinați *fig.13.2*. Calculați partea de masă a sulfului în insulină.

Activitate în grup

16. Cu ajutorul ecuațiilor reacțiilor corespunzătoare arătați asemănările și deosebirile dintre:
    a) alcooli și proteine;
    b) acizi carboxilici și proteine;
    c) reacția de esterificare și cea de condensare;
    d) polietenă și proteine;
    e) poliamide și proteine.
17. Completați rubricile pe orizontală cu cuvintele-lipsă și veți citi pe verticală numele unei proteine, care este hormonul pancreasului și poate fi obținut pe cale sintetică.



1. E. Fischer a elaborat teoria ....
2. Molecula de ... este un biopolimer.
3. α-Aminoacidul ... conține în moleculă grupa SH.
4. Structura ... a proteinelor se datorează legăturilor de hidrogen.
5. Organismul nostru necesită zilnic 16 g de acid ... .
6. Aranjarea spațială a spiralei de moleculă proteică constituie structura ... .
7. Distrugerea structurilor secundară și terțiară ale moleculelor de proteină se numește ... .
8. Proteinele-enzime sînt ... ai proceselor biologice din organism.

Să reținem!

- Proteinele sînt polimeri naturali formați din resturi de 20 α-aminoacizi.
- Ele au structură (primară, secundară, terțiară) și funcții biologice diverse.
- Proteinele se obțin în natură prin fotosinteză, în organism prin policondensarea enzimatică a α-aminoacizilor.
- Probele de identificare a proteinelor: xantoproteică (cu HNO_3), biuretică (cu $Cu(OH)_2$), denaturarea.

14. Acizii nucleici

Acizii nucleici au fost descoperiți în nucleul celulei cu circa 130 de ani în urmă. Întrucît componenții eliminați din nucleu aveau proprietăți de acid, ei au fost denumiți *acizi nucleici.*

Importanța descoperirii acizilor nucleici a fost apreciată cu mult mai tîrziu, cînd a fost descifrată structura lor, demonstrîndu-se rolul primordial în păstrarea și transmiterea informației ereditare, precum și în sinteza proteinelor din celulă.

Componența acizilor nucleici. Primele analize ale acizilor nucleici au demonstrat că ei conțin în moleculă elementele: C, H, N, O, P.

Acizii nucleici sînt substanțe polimerice cu masa moleculară foarte mare (de unități și zeci de milioane). La hidroliza completă a lor se formează un amestec de compuși, printre care au fost identificați:

1) hidrații de carbon riboza și dezoxiriboza;

2) compușii heterociclici azotați, numiți *baze pirimidinice* și *purinice*;

3) acidul fosforic.

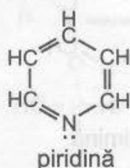
Pentru a afla, cum sînt asamblate aceste substanțe în molecula de acid nucleic, este necesar să ne familiarizăm mai întîi cu structura compușilor heterociclici azotați din molecula lor.

Bazele pirimidinice și cele purinice

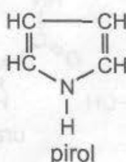


Compușii ce conțin cicluri alcătuite din carbon și din alte elemente (O, S, N) se numesc *compuși heterociclici* (din greacă *heteros* – „altul").

Cei mai simpli compuși heterociclici azotați sînt *piridina* și *pirolul*:

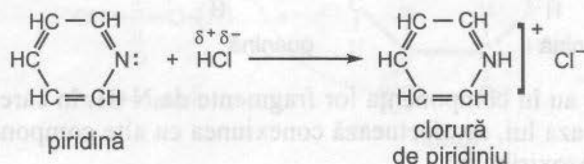


piridină



pirol

După structura sa, piridina se aseamănă mult cu benzenul (fragmentul –CH= din benzen este înlocuit cu –N=). Există o similitudine și în comportamentul chimic; piridina, ca și benzenul, dă reacții de substituție. În același timp, piridina manifestă proprietăți de bază, datorită prezenței cuplului de electroni la atomul de azot. Astfel, la tratarea cu HCl piridina formează sare de piridiniu:



Noțiuni-cheie

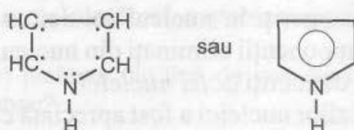
Acizi nucleici
Compuși heterociclici
Baze pirimidinice
Baze purinice
ARN, ADN
Nucleotide
Spirală dublă



Friedrich Johann Miescher
(1844–1895)

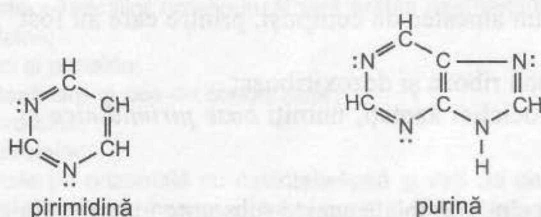
Biochimist elvețian. Primul a extras din leucocite o substanță, pe care a numit-o *nucleină* stabilindu-i proprietățile acide (1869).

Piridina şi analogii ei sînt compuşi aromatici cu proprietăţi de bază. Pirolul, de asemenea, manifestă aromaticitate, deoarece formează în nucleu un sextet aromatic, folosind 4 electroni p ai legăturilor π şi doi electroni ai atomului de azot.



În asemenea caz, atomul de azot nu mai poate adiţiona coordonativ protonul şi, astfel, pirolul nu manifestă proprietăţi de bază.

Piridina şi pirolul conţin în ciclu cîte un atom de azot. Există compuşi cu mai mulţi atomi de azot în ciclu. De exemplu, pirimidina conţine doi atomi de azot şi se aseamănă mult cu piridina, iar purina conţine patru atomi de azot. Molecula purinei este formată din două cicluri „sudate", dintre care unul este pirimidinic, iar celălalt are structură similară cu a pirolului, avînd nu unul, ci doi atomi de azot:

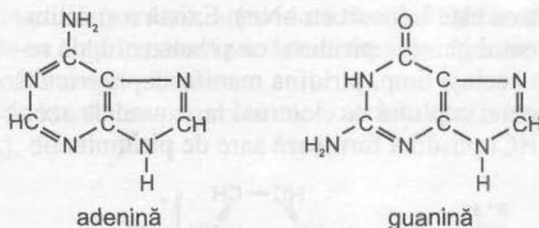


Examinînd structurile acestor compuşi, stabilim că ambii trebuie să manifeste aromaticitate, dar, mai ales, bazicitate (cuplurile de electroni la atomii de azot sînt luate în calcul). Aceste două substanţe constituie scheletul *bazelor pirimidinice* şi *purinice* din componenţa acizilor nucleici:

Bazele pirimidinice:

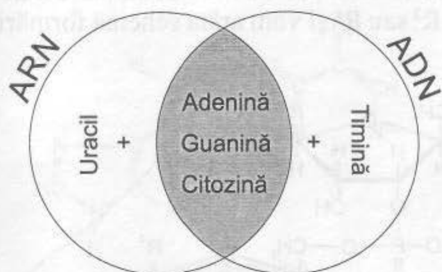


Bazele purinice:



Aceste baze ciclice azotate au în componenţa lor fragmente de N–H, în care atomul de hidrogen este mobil şi, în baza lui, se efectuează conexiunea cu alte componente ale acizilor nucleici (riboza sau dezoxiriboza).

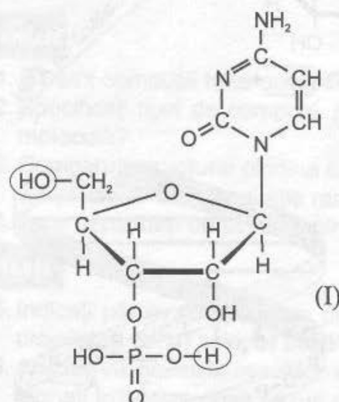
Ce înseamnă ARN şi ADN? Există două tipuri de acizi nucleici. Unii conţin în moleculă fragmente de riboză, deci se numesc *acizi ribonucleici ARN*, alţii au în componenţa lor fragmente de dezoxiriboză şi au fost denumiţi *acizi dezoxiribonucleici ADN*. Sînt cunoscute şi alte deosebiri în compoziţia acizilor nucleici, care au fost identificate studiind produşii de hidroliză ai acestora. Astfel, fiecare tip de acizi ARN şi ADN conţine cîte patru baze heterociclice (din cele 5 indicate mai sus). Dintre acestea, trei baze sînt comune: bazele purinice (adenina şi guanina) şi citozina din bazele pirimidinice. A patra bază este distinctă: în ARN se găseşte uracilul, iar în ADN timina.



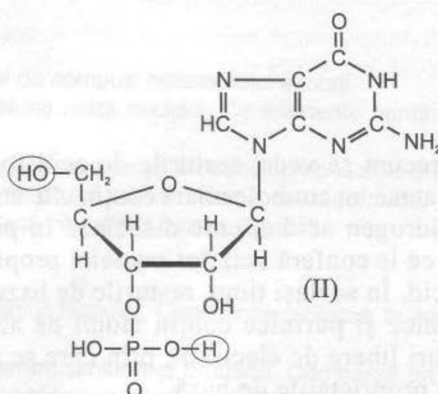
Acizii dezoxiribonucleici ADN se găsesc în nucleele celulelor, iar acizii ribonucleici ARN mai mult în plasma celulară, avînd masa moleculară mai mare (pînă la zeci de milioane).

Nucleotidele – fragmente structurale. Schimbîndu-se condiţiile procesului de hidroliză a acizilor nucleici, a fost posibilă eliminarea produşilor de hidroliză parţială. Să ne amintim că la hidroliza parţială a amidonului se formează dextrine, iar din proteine se obţin intermediar polipeptide şi peptide. În mod similar, din acizii nucleici se obţin produşi ai hidrolizei parţiale, numiţi *nucleotide*.

Nucleotidele sînt nişte „agregate", construite din trei părţi componente: riboza sau dezoxiriboza, baza pirimidinică sau purinică şi acidul fosforic. De exemplu:

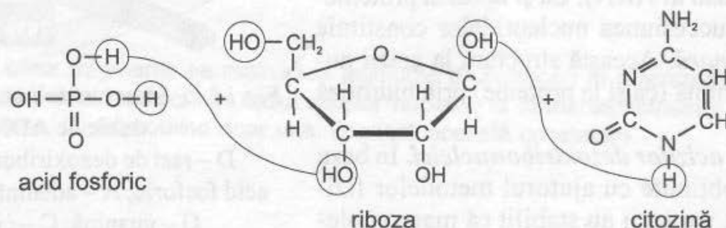


(I)



(II)

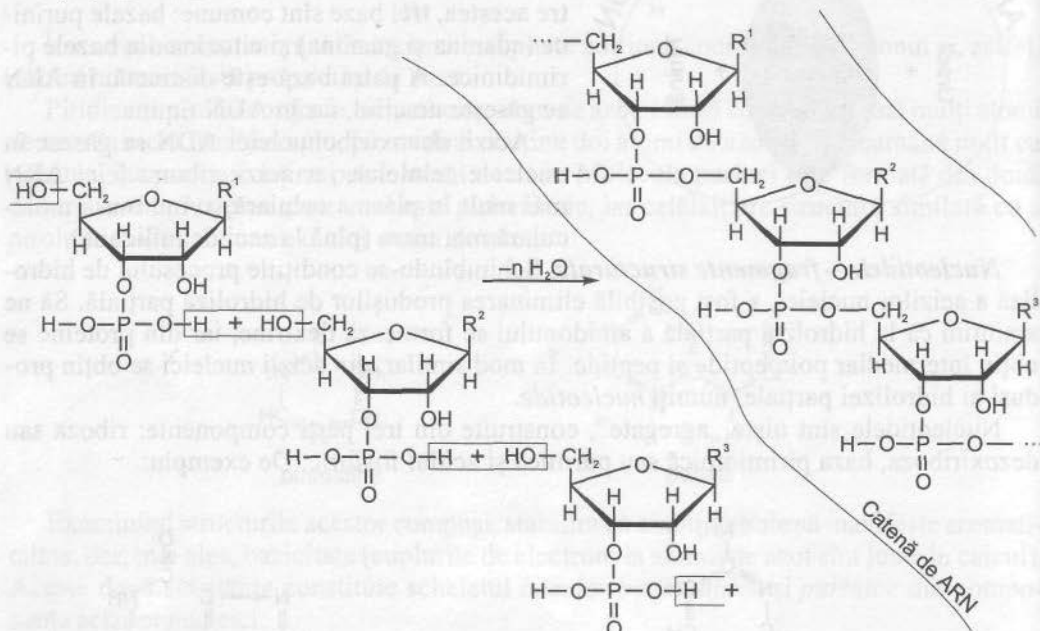
Nucleotidele I şi II conţin, în calitate de pentoză, riboza. De aceea, ele se numesc *ribonucleotide*. Schematic condensarea celor trei componente cu formarea nucleotidei poate fi redată astfel:



În ce mod sînt legate nucleotidele în macromoleculele de acizi nucleici?

Combinarea nucleotidelor. Nucleotidele I şi II conţin grupe OH în sectorul ribozei şi atomi de hidrogen mobili în sectorul acidului fosforic (sînt încercuiţi), în baza cărora se poate produce policondensarea cu formarea de polinucleotide.

Bazele pirimidinice sau purinice nu suferă modificări în procesul de combinare a nucleotidelor. De aceea, le vom însemna prin R^1, R^2, R^3 sau R^4 şi vom arăta schema formării compuşilor macromoleculari:



Precum se vede, resturile de acid fosforic din catena macromoleculară conţin cîte un atom de hidrogen acidic, care disociază în proton, ceea ce le conferă acizilor nucleici proprietăţi de acid. În acelaşi timp, resturile de baze pirimidinice şi purinice conţin atomi de azot cu cupluri libere de electroni, prin care se manifestă proprietăţile de bază.

O sarcină foarte dificilă în stabilirea structurii acizilor nucleici este determinarea succesiunii nucleotidelor (mai exact, a bazelor azotate, deoarece pentoza şi acidul fosforic rămîn neschimbaţi în cadrul ADN sau al ARN). Ca şi în cazul proteinelor, tipul şi succesiunea nucleotidelor constituie *structura primară*. Această structură la acizii nucleici este stabilită (ca şi la proteine) prin hidroliză dirijată.

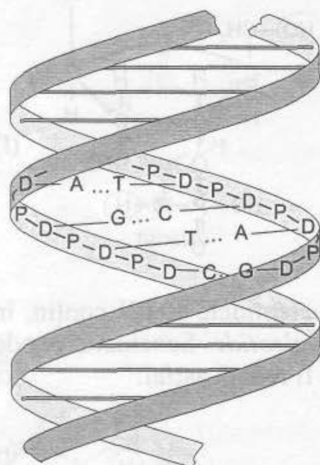
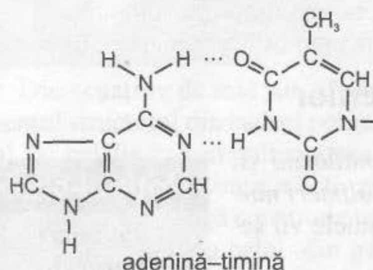


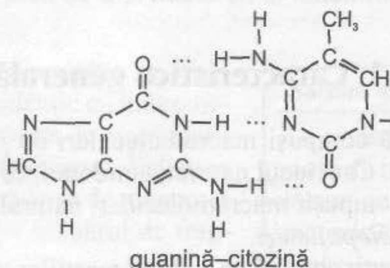
Fig.14.1. Structura schematică a spiralei duble de ADN:
D – rest de dezoxiriboză; P – rest de acid fosforic; A – adenină; T – timină; G – guanină; C – citozină

Structura acizilor dezoxiribonucleici. În baza rezultatelor obţinute cu ajutorul metodelor fizice de analiză, savanţii au stabilit că macromole-

culele de acizi nucleici reprezintă spirale, formate fiecare din cîte două catene nucleotidice, răsucite în jurul unei axe comune sub forma unei spirale duble (*fig 14.1*).

Aranjarea spiralică a două catene de acizi nucleici se datorează legăturilor de hidrogen, realizate între resturile de baze azotate din catene diferite, cu participarea atomilor de hidrogen electropozitivi şi atomilor de oxigen sau de azot electronegativi. De exemplu:


adenină–timină


guanină–citozină

Aceste resturi sînt orientate spre interiorul elicei astfel, încît fiecare rest de pirimidină stă în faţa unui rest de purină, fiind fixate prin două sau trei legături de hidrogen.

Acizii dezoxiribonucleici ADN se află mai mult în nucleul celulei, de unde dirijează procesul de sinteză a proteinelor. Ei transmit informaţia acizilor ribonucleici, care, la rîndul lor, se deplasează în citoplasmă şi efectuează acolo sinteza proteinelor.

Evaluare

Răspundeţi

1. Ce sînt compuşii heterociclici? Daţi exemple de compuşi heterociclici azotaţi.
2. Specificaţi tipul de compuşi, la care sînt referiţi acizii nucleici. Ce elemente conţin ei în moleculă?
3. Comparaţi structural piridina cu: a) benzenul; b) amoniacul. Deduceţi proprietăţile chimice ale piridinei. Scrieţi ecuaţia reacţiei piridinei cu acidul sulfuric. Numiţi sarea formată.
4. Spre deosebire de piridină, pirolul nu manifestă proprietăţi bazice. De ce?

Explicaţi

5. Indicaţi părţile componente primare ale acizilor nucleici. Care dintre acestea le conferă proprietăţi de: a) acid; b) bază?
6. Amintiţi-vă ecuaţiile reacţiilor de hidroliză pentru amidon şi proteine. Comparaţi produşii formaţi în aceste două cazuri cu cei formaţi la hidroliza totală a acizilor nucleici.
7. Ce sînt nucleotidele? Scrieţi formula de structură a unei nucleotide: a) din componenţa ADN; b) din ARN. (Alegeţi corect baza pirimidinică pentru fiecare caz.)
8. Explicaţi modul de creare a legăturilor chimice la formarea: a) nucleotidelor; b) polinucleotidelor.
9. Specificaţi deosebirea în structura şi funcţiile ADN şi ARN.

Activitate în grup

10. În baza căror fragmente se realizează legăturile de hidrogen în macromoleculele de: a) proteină; b) acizi nucleici? În cazul acizilor nucleici, la formarea spiralelor participă cîte două catene, iar la proteine doar una. Explicaţi această constatare.

15. Compuşii macromoleculari sintetici

Compuşi macromoleculari sînt polimerii care au moleculele formate dintr-un număr mare de fragmente, unite prin legături chimice.

15.1. Caracteristica generală a polimerilor

Noţiuni-cheie

Polimeri naturali, sintetici
Biopolimeri
Polimerizare
Copolimerizare
Policondensare
Fragment structural
Grad de polimerizare
Polimeri liniari, ramificaţi, reticulaţi

Există compuşi macromoleculari de *provenienţă naturală* şi *sintetică*. Cauciucul natural, amidonul, celuloza sînt *polimeri naturali*. Compuşii macromoleculari naturali din organismele vii se numesc *biopolimeri*.

Polimerii obţinuţi cu ajutorul reacţiilor chimice sînt *polimeri sintetici*. Cu unii dintre aceştia: polietena, polistirenul, cauciucurile sintetice, capronul, aţi luat cunoştinţă la studierea proprietăţilor chimice ale compuşilor nesaturaţi (alchenele, dienele) sau ale celor cu funcţiuni active, capabili să participe la reacţii de policondensare (acidul aminocapronic, fenolul cu aldehida formică).

Cum pot fi nominalizate viscoza şi acetilceluloza (studiate anterior)? Polimerii naturali (de exemplu, celuloza), supuşi anumitor modificări chimice pentru a li se ameliora calitatea, poartă denumirea de *polimeri artificiali*.

Compuşii macromoleculari pot fi sintetizaţi cu ajutorul reacţiilor de polimerizare, copolimerizare sau policondensare.



Combinarea consecutivă a mai multor molecule de aceeaşi substanţă nesaturată, în baza scindării legăturii π cu formarea unui compus macromolecular, se numeşte *polimerizare*.

De exemplu:



$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2{-}CH_2-)_n$$

Procesul de adiţie, la care participă două sau mai multe substanţe iniţiale nesaturate, în urma căruia se formează un compus macromolecular, se numeşte *copolimerizare*. Produsul acestei reacţii este numit *copolimer*.

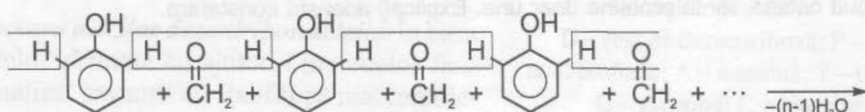
De exemplu:

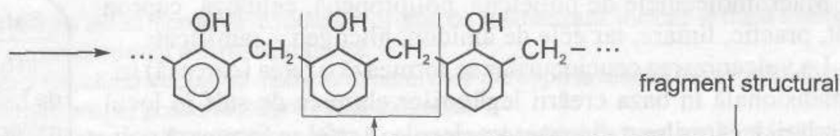


$$n\,CH_2{=}CH_2 + n\,CH_2{=}\underset{C_6H_5}{CH} \longrightarrow (-CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{C_6H_5}{CH}-)_n$$

Combinarea consecutivă a moleculelor de substanţă, în care se formează un compus macromolecular şi unul inferior (H_2O, NH_3), se numeşte *policondensare*.

De exemplu:





Fragmentul sau grupa de atomi, ce se repetă de mai multe ori în macromoleculă, poartă denumirea de *fragment structural*.

Din ecuațiile de mai sus se vede că, *după compoziția sa*, fragmentul structural din cadrul polimerizării este identic cu monomerul, iar cel din cadrul policondensării se deosebește de monomerii inițiali. În aceste ecuații *n* este *gradul de polimerizare*. Valoarea lui *n* din partea stîngă constituie numărul moleculelor de monomer ce se combină, iar a celui din partea dreaptă – numărul de fragmente structurale.

Sarcini imediate

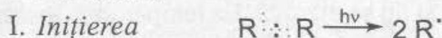
La ce tip de reacții poate fi raportată sinteza cauciucului izoprenic?

Gradul de polimerizare *n* diferă de la moleculă la moleculă în cadrul aceluiași polimer, de aceea se indică *valoarea medie* a lui sau a masei moleculare. De exemplu, polietena are masa moleculară relativă medie egală cu 28000, dar, în realitate, ea conține macromolecule cu valori ale lui M_r medie în limitele 10000–46000. Respectiv, gradul de polimerizare mediu este egal cu 1000.

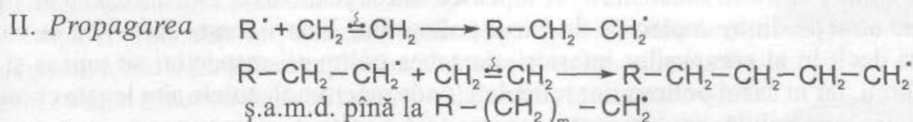
Mecanismul reacției de polimerizare poate fi ionic sau radicalic, ceea ce înseamnă că procesul poate fi inițiat de ioni sau de radicali.

Reacția de polimerizare radicalică parcurge trei etape: inițierea, propagarea (sau creșterea catenei) și întreruperea catenei.

De exemplu:

I. *Inițierea* 

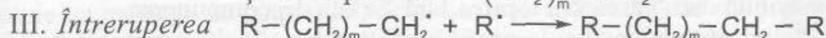
$$R:R \xrightarrow{h\nu} 2R^{\bullet}$$

II. *Propagarea* 

$$R^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet}$$

$$R{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet}$$

ș.a.m.d. pînă la $R-(CH_2)_m-CH_2^{\bullet}$

III. *Întreruperea* 

$$R{-}(CH_2)_m{-}CH_2^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R{-}(CH_2)_m{-}CH_2{-}R$$

La etapa I molecula de inițiator R–R, la iluminare sau încălzire, scindează homolitic, formînd radicali $R^{\bullet}$, ce atacă molecula de etenă la nivelul legăturii π (etapa II). Are loc adiția radicalului $R^{\bullet}$ cu formarea unui nou radical $R{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet}$, care, la rîndul său, atacă altă moleculă de monomer. Astfel, radicalul crește pînă în momentul cînd se ciocnește de alt radical, cu care se combină. Aici se întrerupe creșterea moleculei de polimer (etapa III). Deși radicalul $R^{\bullet}$ intră în compoziția macromoleculei, la scrierea schematică a ecuațiilor el se omite, deoarece aportul lui în macromoleculă este neînsemnat.

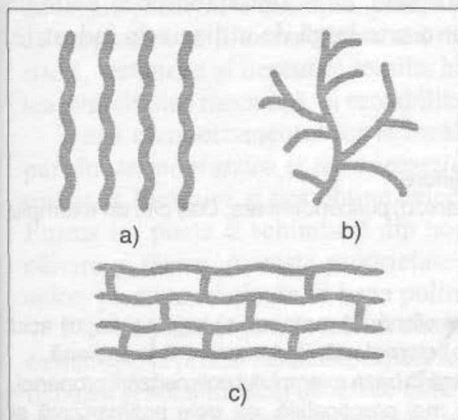


Fig.15.1. Formele geometrice ale macromoleculei de polimer: a) liniare; b) ramificate; c) reticulate.

Clasificarea polimerilor. După aranjarea reciprocă a macromoleculelor, deosebim polimeri: a) *liniari*; b) *ramificați*; c) *reticulați* (*fig.15.1*).

Macromoleculele de polietenă, polipropenă, celuloză, capron sînt, practic, liniare, iar cele de amidon, glicogen – ramificate.

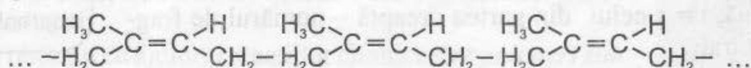
La vulcanizarea cauciucurilor se formează o rețea (carcasă) tridimensională în baza creării legăturilor chimice de sulf în locul scindării legăturilor π din macromolecule. Astfel se formează polimeri reticulați.

La policondensarea fenolului cu aldehidă formică în prezența alcaliilor se formează polimeri liniari (novolacuri), iar la temperaturi mai înalte – polimeri tridimensionali (bachelite).

Polimerii ce conțin legături duble în catenă au o anumită aranjare – *cis* sau *trans*. Poliizoprenul (cauciucul natural și cel sintetic) este un polimer *cis*:

Sarcini imediate

În baza căror atomi de hidrogen activ din molecula de fenol se formează bachelitele (rășinile fenolformaldehidice tridimensionale)?



După conținutul lor în elemente, polimerii se împart în: *hidrocarbonici* (de exemplu, polietena), *halogenați* (policloretena), *oxigenați* (polimetilmetacrilatul), *azotați* (capronul).

Proprietățile polimerilor. După caracteristicile lor, compușii macromoleculari se deosebesc considerabil de compușii inferiori. Fiind un amestec de macromolecule cu diferite mase moleculare, ei nu au valori fixe ale temperaturilor de topire, fierbere sau ale altor caracteristici. Dacă încălzim un polimer liniar (polietenă), observăm că el mai întîi se înmoaie, apoi, treptat, se transformă într-un lichid vîscos, care, o dată cu creșterea temperaturii de încălzire, se descompune (vezi și *„Lucrarea practică nr. 6"*).

Majoritatea polimerilor liniari în unii dizolvanți organici se dizolvă cu greu, formînd soluții vîscoase. Polimerii reticulați nu se topesc și nu se dizolvă. La temperaturi înalte ei se descompun. Pentru ca substanța să se topească sau să se dizolve, este necesar a învinge forțele de atracție dintre molecule. În cazul polimerilor liniari aceste forțe sînt cu mult mai mari decît în al compușilor inferiori, de aceea polimerii respectivi se topesc și se dizolvă greu. Iar în cazul polimerilor reticulați, unde macromoleculele sînt legate chimic, este, practic, imposibilă dizolvarea sau topirea fără a evita descompunerea.

Totalitatea forțelor intermoleculare le conferă polimerilor o înaltă rezistență mecanică. Aceasta, în ansamblu cu alte proprietăți importante, cum sînt stabilitatea chimică pronunțată, densitatea mică, le asigură polimerilor o arie largă de utilizare în industrie, agricultură și în gospodăria casnică.

Evaluare

Răspundeți

1. Cum pot fi clasificați polimerii după sursa de obținere?
2. Definiți reacțiile de: a) polimerizare; b) copolimerizare; c) policondensare. Dați cîte un exemplu pentru fiecare tip de reacție.

Explicați

3. Selectați substanțele capabile de polimerizare: a) etenă; b) metanol; c) acid acetic; d) acid metacrilic; e) benzen; f) stiren; g) clorobenzen; h) cloroetenă; i) cloropren; î) butadienă.
4. Indicați mecanismul reacției de polimerizare radicalică în baza exemplului polimerizării propenei.
5. Aldehida formică este un gaz. Pentru a o face mai practicabilă, ea este polimerizată și transformată într-o substanță solidă (poliformaldehidă), stabilă la păstrare. Prin încălzire lentă ea se depolimerizează pînă la aldehida inițială. Scrieți ecuațiile acestor două transformări.

6. Definiţi noţiunile de: a) monomer; b) polimer; c) grad de polimerizare. Indicaţi-le după exemplul ecuaţiei de polimerizare a 2-metilpropenei.
7. Ce caracter structural trebuie să aibă monomerul care participă la reacţia de: a) polimerizare; b) copolimerizare; c) policondensare? Daţi exemple.
8. Comparînd cu etapa a III-a din mecanismul polimerizării radicalice (vezi ex. 4), explicaţi din ce cauză la caracterizarea polimerilor se indică *valoarea medie* a gradului de polimerizare şi a masei moleculare relative.

Activitate în grup

9. Se dau polimerii: a) polietenă; b) polipropenă; c) policloroetenă; d) cauciuc natural; e) cauciuc butadienic vulcanizat; f) amidon; g) celuloză; k) capron; i) triacetilceluloză; j) răşini fenolformaldehidice-bachelite. Selectaţi polimerii după structura lor în trei coloniţe: A (liniari); B (ramificaţi) ; C (reticulaţi).
10. Caracterizaţi polimerii din coloniţele *A* şi *C* (*ex. nr.* 9) după comportamentul lor la încălzire.
11. Scrieţi formulele de structură ale polimerilor din exerciţiul 9. Clasificaţi-i după conţinutul calitativ al catenei lor polimerice: a) conţin doar atomi de carbon şi hidrogen; b) conţin atomi de carbon, hidrogen şi oxigen; c) conţin atomi de carbon, hidrogen, oxigen şi azot.

15.2. Materialele polimerice

Polimerii sintetici se utilizează la producerea industrială a maselor plastice, fibrelor sintetice, cauciucurilor.

Masele plastice



Materialele, obţinute în baza polimerilor, capabile să treacă, prin încălzire, în stare plastică, să adopte şi să păstreze forma necesară, se numesc *mase plastice*.

După componenţa lor, masele plastice se împart în: *simple* şi *compuse*. Masele plastice simple sînt alcătuite dintr-un anumit polimer cu mici adaosuri de stabilizator şi colorant. Cele compuse constituie un amestec de umplutură, de plastifiant, colorant şi de alţi ingredienţi, în care se adaugă polimerul în stare topită, ca material de legare (liant). De exemplu, pentru răşinile fenolformaldehidice, ca umplutură se folosesc: făina sau rumeguşul de lemn, fibrele de sticlă, ţesăturile şi deşeurile textile, hîrtia. Acestea măresc duritatea, stabilitatea mecanică şi rentabilitatea materialelor polimerice.

După comportamentul lor la încălzire, masele plastice se împart în: *termoplastice* şi *termoreactive*. Cele termoplastice se înmoaie la încălzire şi pot obţine orice formă, păstrînd-o la răcire. Forma lor poate fi schimbată din nou, repetînd procedura de încălzire şi răcire. Această proprietate este caracteristică doar maselor plastice, obţinute în baza polimerilor liniari.

Masele plastice termoreactive sînt produse din unii polimeri, care se înmoaie la prima încălzire, capătă forma necesară, apoi pierd plasticitatea şi solubilitatea, deoarece între macromolecule se creează legături chimice, formîndu-se polimeri reticulaţi. De exemplu, cauciucul vulcanizat, bachelitele sînt mase plastice termoreactive.

Din mase plastice căpătate în bază de polietenă, polipropenă, policloretenă se produc materiale electroizolante, pelicule pro-

Noţiuni-cheie

Mase plastice
Fibre sintetice
Structură stereoregulată
Cauciucuri

Remarcă

Din mase plastice se fabrică detalii care înlocuiesc diferite părţi ale organelor (*implanturi*). De exemplu, din polimeri, care au la bază acizi acrilici, se produc oase, trahee, articulaţii, din politetrafluoroetenă şi polipropenă – vase sangvine, din polietenă – accesorii pentru inimă, intestine, oase, încheieturi pentru degete etc.

tectoare, țesături hidro- și gazoimpermeabile, conducte (*fig. 15.2*), obiecte de uz casnic (pungi, căni, canistre ș.a.).

Masa plastică obținută în bază de polistiren este termoplastică, se înmoaie la +80°C, apoi se topește. Polistirenul este stabil față de acizi și alcalii, se dizolvă în benzen, dicloroetan. Datorită acestor însușiri, confecțiile din polistiren pot fi încleiate sau modelate. La barbotarea aerului prin topitura de polistiren, se formează un material penoplastic (poros), care este folosit în calitate de termo- și fonoizolant (izolator de sunet).

O mare importanță au masele plastice, care au la bază polimetilmetacrilatul (*pag.122*) și politetrafluoroetena ($(-CF_2-CF_2-)n$), denumită și *teflon*. Ultima se topește la temperatura de peste 300°C, este insolubilă în dizolvanți și are o stabilitate deosebită față de orice agenți chimici. Din politetrafluoroetenă se produc pompe, fibre, conducte, rezistente la temperaturi înalte și la medii, chimic agresive.



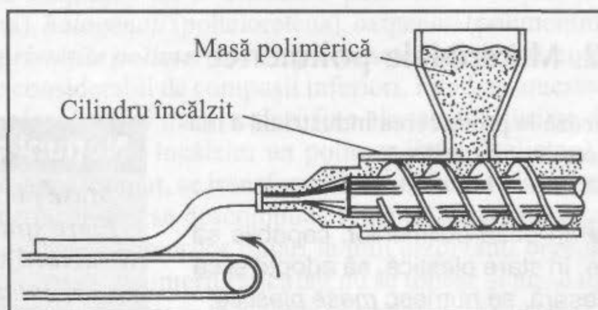


Fig.15.2. Schema fabricării conductelor din mase termoplastice

Articolele de sanitarie și igienă, flacoanele, folia pentru împachetarea medicamentelor și alte articole din mase plastice au o răspîndire largă în medicina contemporană.

Polimerii medico-biologici trebuie să fie: a) netoxici; b) compatibili cu organismul; c) durabili; d) în procesul descompunerii să nu formeze produși nocivi.

Fibrele sintetice



Fibrele, care au la bază polimeri naturali modificați chimic (viscoza, triacetilceluloza) sînt *artificiale*, iar cele formate în bază de polimeri, obținuți integral prin sinteză chimică – *fibre sintetice*.

La pomparea sub presiune a topiturii de polimer prin filiere cu orificii de diferite dimensiuni se formează șuvițe de polimer (*fig. 10.4*). Acestea, după răcire, se transformă în fibre, care sînt întinse pe bobine. În momentul întinderii, macromoleculele capătă formă orientată, astfel fibrele obținînd o rezistență mecanică înaltă.

Știați că...

Teflonul a salvat Statuia Libertății!

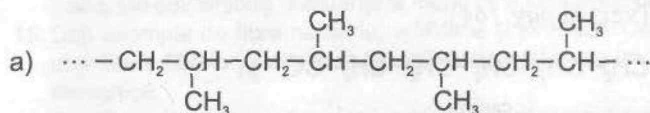
Construită în anul 1883 din plăci de cupru, prinse de bare din fier cu 300000 de cuie, cîntărind 280 tone și avînd înălțimea de circa 50 m, Statuia Libertății se înaltă la periferia or. New York, SUA. Cu timpul, din cauza aerului și a apei, această impetuoasă statuie a început vertiginos să corodeze.

SUA au lansat un apel către toți savanții din lume, anunțînd că „Libertatea pierde electroni" (corodează).

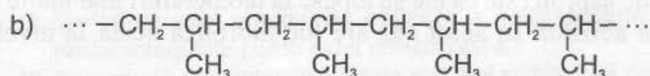
Cea mai eficientă metodă de salvare s-a dovedit a fi acoperirea tuturor pieselor cu teflon.

După natura grupelor funcționale din macromoleculă, fibrele sintetice se împart în:
• polialchenice (de ex., *polipropena*);
• poliesterice (*lavsanul*);
• poliacrilice (*nitronul*);
• poliamidice (*capronul*).

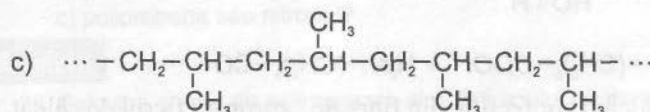
Producerea fibrelor *polipropenice* a devenit posibilă după elaborarea metodei de sinteză stereoregulată a propenei cu utilizarea unor catalizatori speciali (Ziegler-Natta). În macromoleculele stereoregulate se respectă o alternare uniformă a fragmentului structural și o aranjare spațială regulată a grupelor metil (*a* și *b*):



structură stereoregulată



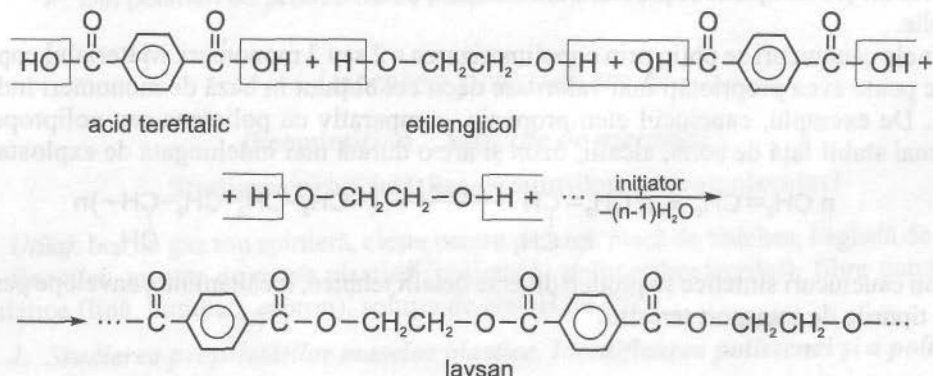
structură stereoregulată



structură nestereoregulată

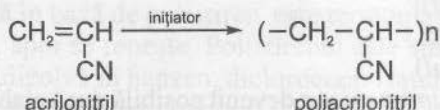
Structura stereoregulată asigură o distribuire uniformă a macromoleculelor, de aceea polimerul are proprietăți fizico-chimice și mecanice importante. Din fibre polipropenice se confecționează covoare, odgonuri, cabluri ș.a.

Lavsanul se obține în urma reacției de policondensare a unui acid aromatic dicarboxilic cu etilenglicolul după următoarea schemă:



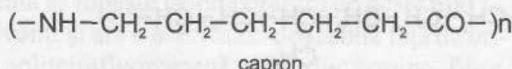
Țesăturile din fibre de lavsan nu se șifonează, sînt trainice, stabile în intervale mari de temperaturi (–70 ... +170°C).

Fibrele *nitron* (sau *acril*) se fabrică din poliacrilonitril, care se obține din nitrilul acidului acrilic (acrilonitril):

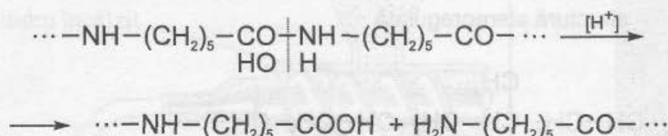


Dintre toate fibrele naturale, artificiale și sintetice, nitronul este cel mai rezistent la acțiunea luminii și a altor factori atmosferici. Fibrele de nitron seamănă cu cele de lînă, de aceea din ele se confecționează paltoane, costume, blănuri ș.a.

Capronul este alcătuit din macromolecule poliamidice, în componența cărora intră resturi de acid aminocapronic (vezi și *pag.164*):



Din capron se produc obiecte de îmbrăcăminte, covoare, huse, plase de pescuit, detalii tehnice. Un neajuns al fibrelor de capron este că ele se topesc la temperaturi mai înalte de 200°C și se distrug la acțiunea acizilor. În acest caz are loc hidroliza acidă la nivelul grupelor amide:



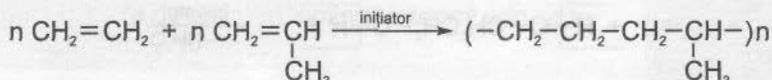
De aceea se recomandă să nu călcăm confecțiile din fibre de capron cu fierul de călcat, să fim precauți în lucrul cu acizii.

Cauciucurile sintetice. La studierea alcadienelor, v-ați familiarizat cu cauciucul natural și cu cele sintetice (butadienic și izoprenic), ultimele fiind produse industriale elastice și rezistente, fabricate prin procedee chimice. În procesul de obținere a cauciucurilor cu structură stereoregulată o importanță mare au catalizatorii Ziegler-Natta.

În urma tratării cauciucului cu sulf (vulcanizarea), sporește elasticitatea lui și se amplifică apreciabil rezistența la temperaturi joase și înalte.

> **Sarcini imediate**
>
> Ce aranjare geometrică adoptă macromoleculele de cauciuc izoprenic?

Unele cauciucuri se obțin prin copolimerizarea a 2 sau 3 monomeri. Materialul copolimeric poate avea proprietăți mai valoroase decît cel obținut în bază de monomeri individuali. De exemplu, cauciucul eten-propenic, comparativ cu polietena sau polipropena, este mai stabil față de acizi, alcalii, ozon și are o durată mai îndelungată de exploatare.



Din cauciucuri sintetice se produc diverse detalii tehnice, încălțăminte, anvelope pentru toate tipurile de transport terestru.

Evaluare

Răspundeţi

12. Definiţi masele plastice. Cum se clasifică ele după:
a) componenţa mecanică; b) comportamentul la încălzire? Exemplificaţi.
13. Polistirenul arde cu flacără fumegîndă. De ce? Argumentaţi, scriind ecuaţia reacţiei de ardere a lui. Comparaţi-o cu cea de ardere a polietenei.

Explicaţi

14. Vasele din plastic, în care se vînd băuturi răcoritoare, nu sînt recomandate pentru temperaturi înalte. De ce? Stabiliţi rezistenţa la încălzire a unui astfel de plastic, turnînd în el apă fierbinte.
15. Daţi exemple de fibre naturale, artificiale şi sintetice. Caracterizaţi procesul tehnologic de obţinere a fibrelor şi explicaţi de ce întinderea lor are importanţă pentru mărirea rezistenţei mecanice.
16. Clasificaţi fibrele sintetice după grupele funcţionale din componenţa lor. Argumentaţi.
17. În baza cărui tip de reacţie (polimerizare sau policondensare) se obţin fibrele: a) polialchenice; b) poliesterice; c) poliamidice.
18. Scrieţi ecuaţia reacţiei de obţinere a poliizobutenei. Ce structuri stereoregulate şi nestereoregulate poate avea poliizobutena?
19. Care din fibrele sintetice indicate sînt mai stabile faţă de acizi şi baze:
a) lavsanul sau polietena;
b) polistirenul sau capronul;
c) polipropena sau nitronul?

Rezolvaţi

20. Calculaţi gradul de polimerizare al polistirenului cu masa moleculară relativă medie egală cu 49000.
21. Stabiliţi masa de lavsan cu 7% de impurităţi, care se obţine din 150 kg de acid tareftalic şi 50 kg de etilenglicol.

Să reţinem!

- Polimerii sintetici se obţin pe cale chimică.
- Reacţiile de obţinere a compuşilor macromoleculari sînt: polimerizarea, policondensarea, copolimerizarea.
- Din polimeri se produc mase plastice, fibre sintetice, cauciucuri.

Lucrarea practică nr. 6

(Reamintiţi-vă „*Măsurile de precauţie*")

Studierea proprietăţilor compuşilor macromoleculari

Utilaj: bec de gaz sau spirtieră, cleşte pentru creuzet, placă de tinichea, baghetă de sticlă.
Reactivi: mostre de mase plastice (polietenă, polimetilmetacrilat), fibre naturale şi sintetice (lînă, bumbac, capron), soluţie de NaOH de 8%.

1. Studierea proprietăţilor maselor plastice. Identificarea polietenei şi a polimetilmetacrilatului

Examinaţi aspectul exterior al mostrelor de mase plastice: culoarea, duritatea, elasticitatea, transparenţa sau opacitatea, greutatea. Cercetaţi mai atent masele plastice din

polietenă și polimetilmetacrilat. Veți observa că mostrele din polietenă pot avea diferite culori, sînt grase la pipăit, semiopace, elastice, au duritate mecanică. Cele din polimetilmetacrilat (sticlă organică) sînt incolore sau colorate, transparente, au duritate mecanică.

Comportarea la încălzire. Prindeți cu cleștele placa de tinichea în poziție orizontală, puneți pe placă o bucățică de polietenă și încălziți sub placă locul ocupat de ea cu ajutorul spirtierei. Masa plastică se va înmuia. Încercați să trageți fire cu ajutorul baghetei de sticlă sau cu un chibrit. Repetați aceeași operație cu o bucățică de sticlă organică. Veți observa că ea se înmoaie, dar, la tragere, nu formează fire.

Caracterul reacției de ardere. Prindeți în clește o bucățică de polietenă și țineți-o deasupra flăcării. Observați că ea se aprinde și arde cu flacără violetă, răspîndind un miros identic cu cel emanat la arderea lumînării de parafină. La ardere se desprind picături. Scoateți polietena din flacără. Veți observa că ea continuă să ardă.

Repetați aceste operații cu o bucățică de sticlă organică. Sticla va arde trosnind, cu o flacără gălbuie, care va avea marginile albăstrui. La ardere se răspîndește un miros de ester.

Notați în tabel cele observate.

2. Studierea proprietăților fibrelor și identificarea lor

Trei pachețele numerotate conțin mostre de fibre naturale și sintetice: lînă, bumbac, capron. Studiați aspectul exterior al pachețelelor și identificați conținutul lor, folosind în acest scop informația de mai jos.

Lîna. Se aprinde și arde lent, răspîndind miros de pene arse. După ardere, rămîne un scrum negru. Ea se dizolvă încet în soluție de NaOH de 10%.

Bumbacul. Arde rapid, emanînd miros de hîrtie arzîndă. În urma arderii rămîne o cenușă surie. În soluție de NaOH de 8% nu se dizolvă, dar numai se umflă.

Capronul. La o încălzire slabă se înmoaie, apoi se topește, formînd o bilă întunecată, care se întărește. Din topitură pot fi trase fire. La ardere răspîndește un miros neplăcut. În soluție de NaOH de 10% nu se dizolvă.

Notați în tabel cele observate.

Materialul	Comportarea la încălzire Caracterul arderii	Acțiunea soluției de NaOH

Răspundeți la întrebările:

1. Ce veți observa la tratarea capronului cu acid sulfuric? Argumentați-vă răspunsul, scriind schematic ecuația chimică.

2. De ce bumbacul la ardere emană miros de hîrtie arzîndă, iar lîna – de pene arse?

3. Scrieți fragmentul structural pentru fiecare tip de fibră. La ce tip de polimeri sînt raportate aceste fibre?

16. Generalizarea cunoştinţelor la cursul de *Chimie organică*

Relaţii între structură şi proprietăţi. Pentru a înţelege sau a prezice proprietăţile compuşilor organici, este necesar să cunoaştem compoziţia lor, structurile chimică, electronică şi spaţială.

Teoria structurii chimice a compuşilor organici a constituit fundamentul chimiei organice ca ştiinţă. În procesul dezvoltării sale, ea a fost completată cu *teoria stereochimică* şi *teoria electronică*.

Teoria structurii chimice explică ordinea de legare a atomilor în molecule, influenţa lor reciprocă şi relaţia dintre structură şi proprietăţi. Componente importante ale teoriei structurii sînt noţiunile de *omologie* şi *izomerie*.

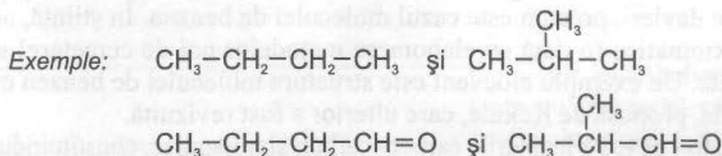
Omologi sînt compuşii asemănători după compoziţie, structură şi proprietăţi, care se deosebesc între ei prin una sau mai multe grupe CH_2. Cunoscînd cîteva substanţe de acest fel, putem alcătui şi caracteriza seria omoloagă a clasei respective de compuşi.

Relaţia dintre structură şi proprietăţi rezultă şi din definiţia noţiunii de *izomer*.

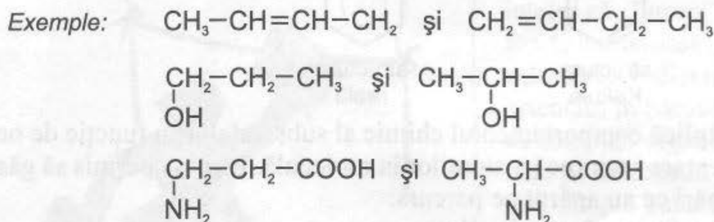
Izomeri sînt substanţele cu aceeaşi compoziţie moleculară, dar cu structură şi proprietăţi diferite.

Fenomenele izomeriei şi omologiei explică multitudinea şi diversitatea substanţelor organice. Pe parcursul studierii chimiei organice ne-am familiarizat cu principalele tipuri de izomerie.

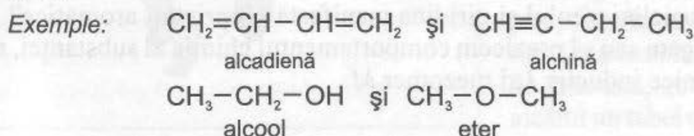
a) *Izomeria de ramificare a catenei*



b) *Izomeria de poziţie (a legăturii multiple sau a grupei funcţionale, ori de poziţie reciprocă a acestora).*



c) *Izomeria de funcţiune,* izomerii fiind reprezentanţi ai diverselor serii sau clase de compuşi.



Teoria stereochimică a fost emisă după elaborarea modelului tetraedric al configurației electronice a atomului de carbon, ulterior luîndu-se în considerare aranjarea spațială a moleculelor. Pentru comoditate, la scrierea formulelor de structură a moleculelor, catena este ordonată convențional sub formă liniară, dar se știe că, în realitate, ea este aranjată sub formă de zigzag, cu respectarea unghiurilor de valență de $109^\circ 28'$.

Teoria stereochimică explică aranjarea plană a moleculei de etenă (cu unghiul dintre legăturile de valență ale atomului de carbon de 120°) și aranjarea liniară a celei de acetilenă (cu unghiul respectiv egal cu 180°).

Proprietățile substanței depind nu doar de componența și structura ei moleculară, ci și de aranjarea spațială. În acest sens poate fi menționată sinteza cauciucului poliizoprenic. După determinarea compoziției și structurii moleculare a cauciucului natural, savanții chimiști au încercat să-l obțină pe cale sintetică, dar nu au reușit. Cauza consta în neglijarea stereochimiei – nu se ținea cont de aranjarea spațială (*cis*) a macromoleculelor de cauciuc natural. Această sinteză a devenit posibilă doar după elaborarea și utilizarea catalizatorilor Ziegler-Natta (vezi și polimerii stereoregulați, *pag.183*).

După cum se știe, proteinele, la intervenția diferiților factori, suferă denaturare și își pierd funcțiile biologice. Din ce cauză? Fiindcă s-a distrus configurația spațială a macromoleculelor (structurile secundară și terțiară). O configurație foarte complexă, de spirală dublă, au moleculele de acizi dezoxiribonucleici. Cele mai mici modificări în structura lor spațială pot genera schimbarea esențială a funcției acizilor nucleici.

Teoria electronică explică mai profund structura și transformările chimice ale compușilor organici. Luîndu-se în considerare relația dintre proprietățile și structura electronică, s-a ajuns, prin determinări indirecte, la conceptul hibridizării complete C_{sp3} (cu participarea tuturor orbitalilor de valență ai atomului de carbon) și hibridizării parțiale C_{sp2} și C_{sp}.

Prin întrepătrundere, orbitalii hibridizați formează legături σ, iar cei nehibridizați legături π.

Există compuși, în molecula cărora legăturile chimice se manifestă din plin ca legături σ sau π, dar sînt și unele devieri, precum este cazul moleculei de benzen. În știință, adesea, unele specificări axiomatice (o dată cu elaborarea metodelor noi de cercetare) sînt modificate sau combătute. Un exemplu elocvent este structura moleculei de benzen cu 3 legături unitare și 3 duble, propusă de Kekule, care ulterior a fost revizuită.

Cercetările au demonstrat că toate legăturile carbon–carbon sînt identice, constituindu-se ca 6 legături σ și 6 electroni *p* comuni (ceva intermediar între legătura unitară și cea dublă):


structura Kekule


structura reală

Teoria electronică explică comportamentul chimic al substanțelor în funcție de ordinea de legare și de influențare reciprocă a atomilor în moleculă. Ea ne-a permis să găsim răspunsul la multe întrebări ce au apărut pe parcurs:

– de ce substanțele nesaturate sînt mai active;

– de ce benzenul, fiind foarte nesaturat, este mai stabil față de agenții chimici decît compușii nesaturați;

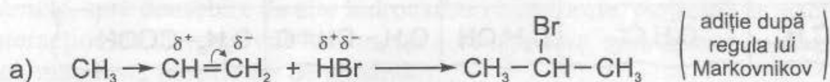
– de ce compușii heterociclici pirolul și piridina manifestă proprietăți aromatice?

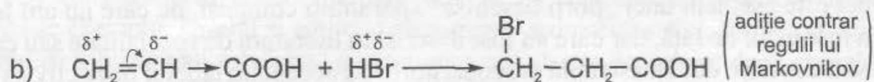
Este imposibil să înțelegem sau să prezicem comportamentul chimic al substanței, necunoscînd efectele electronice inductiv *I* și mezomer *M*.



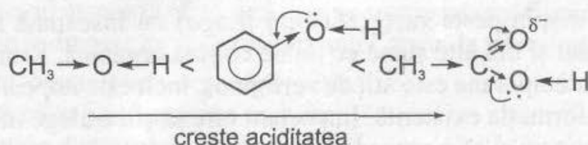
Deplasarea densității electronice prin intermediul legăturilor σ spre atomul mai electronegativ se numește *efect inductiv I*, iar deplasarea prin intermediul legăturilor π sau al electronilor neparticipanți este *efect mezomer M*.

Cu ajutorul efectelor electronice am argumentat respectarea regulii lui Markovnikov (a) sau nerespectarea ei (b) în cazul adiției la legătura dublă a hidrohalogenurilor sau a apei:





Cu ajutorul efectelor I și M am stabilit de ce fenolii manifestă o aciditate mai mare decît alcoolii și mai mică decît acizii, de exemplu:



În mod similar am determinat că alchilaminele sînt baze mai tari decît amoniacul și anilina:

Cele menționate mai sus demonstrează că proprietățile substanțelor organice depind de componența lor, precum și de structurile chimică, spațială și electronică.



Am ajuns la finele manualului, dar aceasta nu înseamnă că a luat sfîrșit cursul de chimie organică. Studiul acestei discipline va continua în clasa a 12-a, însă după alte repere conceptuale.

Pe parcursul studiului chimiei organice am înțeles că „lumea" compușilor organici este foarte numeroasă și diversă, am stabilit cauzele acestei diversități și am încercat să ne orientăm în haosul alcătuit din peste 8 mln. de compuși organici. Drept călăuză de ordonare pe orizontală ne-a servit structura celor mai simple substanțe pe clase de compuși (după grupele funcționale ce le conțin), iar pe verticală – aranjarea ascendentă în serii omoloage pentru majoritatea claselor de compuși, ținîndu-se cont și de fenomenul izomeriei. De exemplu, pentru compușii ce pornesc de la alcani, „orizontala" și „verticala" pot alcătui un tabel cu următorul început:

	Alcani	Halogenoalcani	Alcanoli	Alcanali	Acizi alcanoici
Omologi, izomeri	CH_4	CH_3Cl	CH_3OH	$H-CH=O$	$H-COOH$
	C_2H_6	C_2H_5Cl	C_2H_5OH	$CH_3-CH=O$	CH_3-COOH
	C_3H_8	C_3H_7Cl	C_3H_7OH	$C_2H_5-CH=O$	C_2H_5-COOH

Acest tabel este asemeni unei „porţi deschise" spre mulţi compuşi, de care nu am luat cunoştinţă în manualul de faţă, dar care au fost descrişi în literatura de specialitate sau care încă nici nu sînt descrişi, dar îşi aşteaptă descoperitorii. Să acceptăm tabelul respectiv ca pe o cale spre infinit, deoarece nimeni nu poate spune care este limita de jos a lui sau cea din dreapta. Cu certitudine, vor fi descoperite noi substanţe în seriile sau clasele cunoscute de substanţe sau vor fi constituite noi clase de compuşi organici.

În chimie „A fi stăpîn peste zare" (*Lucian Blaga*) nu înseamnă a însuşi doar toată informaţia din manual şi din alte surse ce ţin de chimia organică. Ritmul de dezvoltare a chimiei organice contemporane este atît de vertiginos, încît este imposibil să cuprinzi şi să memorizezi toată informaţia existentă. Important este să ştii a alege informaţia de care ai nevoie, să o sistematizezi şi să o racordezi la ceea ce constituie baza *Chimiei organice* – teoria contemporană a structurii chimice a compuşilor organici.

Evaluare

Explicaţi

1. Scrieţi formulele generale, în care se înscriu următorii reprezentanţi ai seriilor şi claselor de compuşi organici:
   a) etan; b) etenă; c) 1-butină; d) 1,3-butadienă; e) benzen; f) nitrobenzen; g) cloroetan; i) ciclohexan; î) etanol; j) etanal; k) fenol; l) acid acetic; m) acetat de etil; n) anilină.
2. Scrieţi cîte un omolog mai superior pentru fiecare compus din ex. 1.
3. Pentru substanţele din ex.2 scrieţi cîte un izomer (acolo unde el poate fi).
4. Arătaţi cîte o metodă de obţinere a fiecărei substanţe din ex. 1.
5. Scrieţi cîte 2 ecuaţii ale reacţiilor ce caracterizează substanţele din ex. 1.
6. Reveniţi la ecuaţiile din ex.5 şi explicaţi mersul lor în baza modului de repartizare a densităţii electronice cu ajutorul efectelor electronice inductiv I şi mezomer M.
7. Trasaţi două legături genetice, în care să fie implicate cît mai multe substanţe din ex.1.
8. Scrieţi cîte un exemplu de reacţie de fiecare tip din cele nominalizate: a) hidrogenare; b) dehidrogenare; c) halogenare; d) dehalogenare; e) hidratare; f) deshidratare; g) oxidare; h) reducere; i) hidroliză; î) esterificare; j) polimerizare; k) depolimerizare.

Lucrarea practică nr. 7

(Reamintiţi-vă *„Măsurile de precauţie"*)

Generalizarea cunoştinţelor la *Cursul de chimie organică*

Lucrările practice de generalizare a cunoştinţelor poartă un caracter divers. Ele sînt oferite ca sarcini imediate, ce ţin de identificarea substanţelor, separarea amestecurilor cu stabilirea părţii de masă a componentelor, obţinerea compuşilor pornind de la anumite substanţe iniţiale ş. a. Pentru efectuarea unor astfel de lucrări practice sînt necesare toate

cunoştinţele acumulate şi aptitudinile formate pînă acum. Aceasta vă permite să soluţionaţi problemele experimentale propuse, construind anumite raţionamente, printre care:

1) evidenţierea proprietăţilor caracteristice ale unei serii sau clase de compuşi (de exemplu, pentru *alchene, alchine* – proprietăţile de compuşi nesaturaţi, pentru *amine* – proprietăţile de baze);

2) stabilirea specificului în cadrul unei serii sau clase de compuşi (de exemplu, *acetilenele*, spre deosebire de alte hidrocarburi nesaturate, participă la reacţii de substituţie, interacţionînd cu reactivul Tollens, iar *acidul formic,* spre deosebire de alţi acizi carboxilici, manifestă proprietăţi de aldehidă);

3) compararea diverselor clase de compuşi, evidenţiind asemănările şi deosebirile dintre ele (de exemplu, fenolul şi anilina sînt compuşi aromatici activi, formează cu apa de brom produşi tribromuraţi sub formă de sediment alb, dar se deosebesc după grupele funcţionale, fenolul fiind un acid, iar anilina o bază, ceea ce permite a le separa pe cale experimentală).

Probleme experimentale

Pentru efectuarea probelor experimentale, pe fiecare masă se repartizează un set de vase şi reactivi. Elevul urmează să aleagă cele necesare pentru fiecare probă. În laborator trebuie să existe un îndrumar de compuşi organici, care, la necesitate, poate fi consultat.

I. *Identificarea compuşilor organici*

1. Demonstraţi că zahărul conţine carbon.

2. Patru pacheţele numerotate conţin:

a) glucoză; b) acid clorosalicilic; c) uree; d) tiouree. Cu ajutorul analizei de elemente identificaţi fiecare substanţă.

3. În două eprubete numerotate se găsesc: a) vaselină; b) ulei de porumb. Identificaţi conţinutul fiecărei eprubete.

4. În trei eprubete numerotate se găsesc soluţii apoase de: a) glicerină; b) aldehidă formică; c) acid formic. Alegeţi un reagent şi un indicator, cu ajutorul cărora să determinaţi conţinutul fiecărei eprubete. Indicaţi condiţiile de efectuare a reacţiilor.

5. Cu ajutorul probelor de identificare, stabiliţi conţinutul eprubetei, în care se află una din cele trei substanţe indicate:

a) carbură de calciu, oxid de calciu, carbonat de calciu; b) etanol, glicerină, soluţie de fenol; c) 1-hexină, 2–hexină, acid acrilic; d) benzen, anilină, fenol (în soluţie); e) fenol (în soluţie), acid formic, acid acetic; f) glucoză, zahăr, amidon; g) fenol (în soluţie), formalină, glicerină (în soluţie).

6. Demonstraţi, pe cale experimentală, că policlorura de vinil se descompune la încălzire cu formare de clorură de hidrogen.

7. Adăugaţi într-o eprubetă cîte 5 picături de etanol şi soluţie de permanganat de potasiu, apoi o picătură de acid sulfuric concentrat. Încălziţi prin agitare. Ce schimbare de culoare se observă şi ce miros se simte?

II. *Separarea amestecurilor şi stabilirea părţii de masă a componentelor*

8. O eprubetă conţine 5 ml amestec de etanol şi benzen. Separaţi amestecul şi determinaţi partea de masă a componentelor în amestecul iniţial.

9. Se dă un amestec de carbură de calciu şi oxid de calciu. Cum poate fi determinată experimental partea de masă a fiecărei componente?

10. Într-un vas sînt 10 ml amestec de hexan, fenol şi anilină. Separaţi amestecul în componente. Determinaţi partea de masă a hexanului în amestecul iniţial.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Legend: Simbol → O; Numărul atomic → 8; Valența → I; Masa atomică → 16,00; Denumirea elementului → OXIGEN

PERIOADA	GRUPA 1 (I–A)	2 (II–A)	3 (III–B)	4 (IV–B)	5 (V–B)	6 (VI–B)	7 (VII–B)	8 (VIII–B)	9 (IX–B)	10 (X–B)	11 (XI–B)	12 (XII–B)	13 (III–A)	14 (IV–A)	15 (V–A)	16 (VI–A)	17 (VII–A)	18 (VII–A)
1	1 I H 1,008 HIDROGEN																	2 He 4,003 HELIU
2	3 I Li 6,941 LITIU	4 I Be 9,012 BERILIU											5 III B 10,81 BOR	6 IV C 12,01 CARBON	7 III,V N 14,01 AZOT	8 II O 16,00 OXIGEN	9 I F 19,00 FLUOR	10 I Ne 20,18 NEON
3	11 I Na 22,99 SODIU	12 II Mg 24,30 MAGNEZIU											13 III Al 26,98 ALUMINIU	14 IV Si 28,09 SILICIU	15 III,V P 30,97 FOSFOR	16 II,IV,VI S 32,07 SULF	17 I Cl 35,45 CLOR	18 I Ar 39,95 ARGON
4	19 I K 39,10 POTASIU	20 II Ca 40,08 CALCIU	21 Sc 44,96 SCANDIU	22 I Ti 47,88 TITAN	23 I V 50,94 VANADIU	24 III Cr 52,00 CROM	25 II Mn 54,94 MANGAN	26 I Fe 55,85 FIER	27 I Co 58,93 COBALT	28 I Ni 58,69 NICHEL	29 I Cu 63,55 CUPRU	30 I Zn 65,39 ZINC	31 Ga 69,72 GALIU	32 Ge 72,61 GERMANIU	33 As 74,92 ARSEN	34 Se 78,96 SELENIU	35 I Br 79,90 BROM	36 I Kr 83,80 KRIPTON
5	37 Rb 85,47 RUBIDIU	38 Sr 87,62 STRONȚIU	39 Y 88,91 YTRIU	40 Zr 91,22 ZIRCONIU	41 Nb 92,91 NIOBIU	42 I Mo 95,94 MOLIBDEN	43 I Tc 98,91 TEHNEȚIU	44 I Ru 101,1 RUTENIU	45 I Rh 102,9 RODIU	46 I Pd 106,4 PALADIU	47 I Ag 107,9 ARGINT	48 Cd 112,4 CADMIU	49 In 114,8 INDIU	50 IV Sn 118,7 STANIU	51 I Sb 121,8 STIBIU	52 I Te 127,6 TELUR	53 I I 126,9 IOD	54 I Xe 131,3 XENON
6	55 Cs 132,9 CESIU	56 II Ba 137,3 BARIU	71 Lu 175,0 LUTEȚIU	72 Hf 178,5 HAFNIU	73 Ta 180,9 TANTAL	74 W 183,8 WOLFRAM	75 Re 186,2 RENIU	76 Os 190,2 ASMIU	77 Ir 192,2 IRIDIU	78 Pt 195,1 PLATINĂ	79 III Au 197,0 AUR	80 II Hg 200,6 MERCUR	81 Tl 204,4 TALIU	82 Pb 207,2 PLUMB	83 Bi 209,0 BISMUT	84 Po 210,0 POLONIU	85 At 210,0 ASTATIN	86 Rn 222,0 RADON
7	87 Fr 223,0 FRANCIU	88 Ra 226,0 RADIU	103 Lr 260,1 LAWRENCIU	104 Rf 261,1 RUTHERFORDIUM	105 Db 262,0 DUBNIUM	106 Sg 263,1 SEABORGIUM	107 Bh 264,1 BOHRIUM	108 Hs 267,1 HASSIUM	109 Mt 268,1 MEITNERIUM	110 Uun 271	111 Uuu 272	112 Uub 277	113 –	114 289				

METALE ← | → NEMETALE

6 lantanide	57 La 138,9 LANTAN	58 Ce 140,1 CERIU	59 Pr 140,9 PRASEODIM	60 Nd 144,2 NEODIM	61 Pm 144,9 PROMETIU	62 Sm 150,4 SAMARIU	63 Eu 152,0 EUROPIU	64 Gd 157,2 GADOLINIU	65 Tb 158,9 TERBIU	66 Dy 162,5 DISPROSIU	67 Ho 164,9 HOLMIU	68 Er 167,3 ERBIU	69 Tm 168,9 TULIU	70 Yb 173,0 YTERBIU
7 actinide	89 Ac 227,0 ACTINIU	90 Th 232,0 TORIU	91 Pa 231,0 PROTACTINIU	92 U 238,0 URANIU	93 Np 237,0 NEPTUNIU	94 Pu 239,1 PLUTONIU	95 Am 243,1 AMERICIU	96 Cm 247,1 CURIU	97 Bk 247,1 BERKELIU	98 Cf 252,1 CALIFORNIU	99 Es 252,1 EINSTEINIU	100 Fm 257,1 FERMIU	101 Md 256,1 MENDELEVIU	102 No 259,1 NOBELIU




ISBN 9975-67-350-3